

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@isis.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 21.03.17. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.
Заказ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ.....8

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Шешуков О. Ю., Некрасов И. В., Михеенков М. А., Егизарьян Д. К., Лобанов Д. А., Неугодинов О. В., Иванов Б. А. Опыт использования глиноземистого алюминийсодержащего флюса при ковшевой обработке «безалюминиевых» сталей....75

Калиш Д., Синельников В. О., Куглин К. Исследования физико-химических свойств шлака при его разбрызгивании на футеровку кислородного конвертера.....78

Богун А. П., Годынский Н. А. Применение известково-силикатных и известково-глиноземистых плавящих рафинировочных флюсов для внепечной обработки стали.....84

Сайтов А. В., Бажин В. Ю., Фещенко Р. Ю. Проблемы эксплуатации футеровки из графитированных катодных блоков в современных алюминиевых электролизерах.....88

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Фрулли Д. Производство и характеристики огнеупорных сырьевых материалов на основе андалузита и муллита. Влияние примесей на огнеупорные свойства.....93

Рытвин В. М., Перепелицын В. А., Гильварг С. И. Титаноглиноземистый шлак — полифункциональное техногенное сырье высокоглиноземистого состава. Часть I. Вещественный состав и свойства титаноглиноземистых шлаков.....98

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

*К 50-летию публикации статьи П. П. Будникова**и Ю. Е. Пивинского «Кварцевая керамика»*

Пивинский Ю. Е. Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики. Часть 1.....105

Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Махов С. В. Проблемы и перспективы развития производства плавнелитых огнеупоров в Российской Федерации.....113

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Шнабель М., Бур А., Даттон Д. Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели.....119

Кашеев И. Д., Земляной К. Г. Производство шпинели.....127

Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Филатенков А. Э., Гулевский Д. А., Курявый В. Г., Мансуров Ю. Н. Синтез карбида в результате механоактивации титана совместно с различными углеродными компонентами.....134

Кочарь Т. В., Данилович Д. П., Орданьян С. С., Вихман С. В. Совместный карботермический синтез порошков в системе $B_4C-SiC-TiB_2$139

Салихов Т. П., Кан В. В., Уразаева Э. М., Саватюгина Т. В., Арушанов Г. М., Кан С. Н. Получение мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в солнечных печах.....144

Бирюкова А. А., Дженалыев Т. Д., Боронина А. В., Хабас Т. А., Погребенков В. М. Влияние модифицирующих добавок на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана.....148

Чэнь Янмин, Фэн И, Ван Юйцин, Мо Фэй, Цянь Ган, Юй Дунбо, Лю Вэньхун, Чжан Сюэбинь. Эффективное диспергирование углеродных нанотрубок для улучшения механических свойств композитов на основе Al_2O_3153Синицын Д. Ю., Аникин В. Н., Еремин С. А., Юдин А. Г. Защитное покрытие на основе систем $ZrO_2-Y_2O_3$ и $Al_2O_3-TiO_2$ с модифицирующими добавками на УУКМ.....159

Богданов С. П., Гаршин А. П. Получение композиционных материалов из тугоплавких порошков с нанопленками на поверхности.....167

Бабашов В. Г., Беспалов А. С., Истомин А. В., Варрик Н. М. Теплозвукоизоляционный материал, изготовленный с использованием растительного сырья.....173

Шероховатость SiSiC-керамики

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности SiSiC-керамики.....179

ЭКОНОМИКА И РЫНОК

Кононов В. А. Анализ мирового рынка сырья и огнеупоров.....186

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Новости предприятий.....195

Abstracts.....196

INTERNATIONAL CONFERENCE OF
REFRACTORISTS AND METALLURGISTS

THESES OF REPORTS.....8

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Sheshukov O. Yu., Nekrasov I. V., Miheenkov M. A., Egizaryan D. K., Lobanov D. A., Neugodnikov O. V., Ivanov B. A. Experience in the use of aluminous aluminum-containing flux during ladle processing of «aluminum-free» steels.....75

Kalish D., Sinel'nikov V. O., Kuglin K. The physical and chemical properties investigation of the spattered slag over the basic oxygen furnace's lining.....78

Bogun A. P., Godynskii N. A. The using of calcium-silicate and calcium-alumina fused refinery fluxes for the secondary steelmaking.....84

Saitov A. V., Bazhin V. Yu., Feshchenko R. Yu. Problems of operation of lining of modern aluminum potlining from the graphitized cathode blocks.....88

RAW MATERIALS

Frulli D. The production and characteristics andalusite- and mullite-based refractory materials. Effect of impurities on the refractory characteristics.....93

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Gul'varg S. I. Titanium-alumina slag regarded as the multifunctional industrial raw material with the high alumina content. Part I. Material composition and properties of the alumina slag.....98

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

*On the occasion of the 50 years since the article "Quartz ceramics"**of P. P. Budnikov and Yu. E. Pivinskii was published*

Pivinskii Yu. E. The half of a century period of the domestic ceramics technology development. Part I.....105

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Makhov S. V. The problems and development prospects for the fused-cast refractories production in Russian Federation.....113

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Schnabel M., Buhr A., Dutton J. Rheologie of high performance alumina and spinel castables.....119

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. Spinel production.....127

Reva V. P., Yagofarov V. Yu., Filatenkov A. E., Gulevskii D. A., Kuryavii V. G., Mansurov Yu. N. Carbide synthesis as a result of titanium mechanical activation in conjunction with various carbon components.....134

Kotsar' T. V., Danilovich D. P., Ordanyan S. S., Vikhman S. V. Simultaneous carbothermal synthesis of the $B_4C-SiC-TiB_2$ powders.....139

Salikhov T. P., Kan V. V., Urazaeva E. M., Savatyugina T. V., Arushanov G. M., Kan S. N. The preparation of the fine crystalline yttrium-aluminum garnet in the solar furnaces.....144

Biryukova A. A., Djenalayev T. D., Boronina A. V., Khabas T. A., Pogrebennikov V. M. The influence of modifying additives on the synthesis and properties of cordieritemullite ceramics from Kazakhstan raw materials.....148

Chen Yangming, Feng Yi, Wang Yuqing, Mo Fei, Qian Gang, Yu Dongbo, Liu Wenhong, Xuebin Zhang. Well-dispersion of carbon nanotubes for the greatly enhanced mechanical properties of alumina-based composites.....153

Sinitsyn D. Yu., Anikin V. N., Eremin S. A., Yudin A. G. $ZrO_2-Y_2O_3$ and $Al_2O_3-TiO_2$ protecting coating with modifying agents on the carbon-carbon composites.....159

Bogdanov S. P., Garshin A. P. Composites preparation out of heat resistant powders with nanofilm on their surface.....167

Babashov V. G., Bepalov A. S., Istomin A. V., Varrik N. M. Heat and sound insulating material manufactured with the using of vegetal resources.....173

SiSiC-ceramics roughness

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigor'ev S. N. Correlation between the diamond grinding conditions and SiSiC-ceramics surface state.....179

ECONOMICS AND MARKET

Kononov V. A. The world refractory market analysis.....186

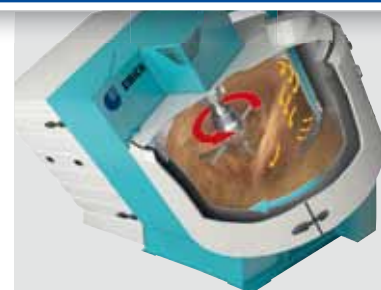
INFORMATION

The news from Enterprises.....195

Abstracts.....196



Приготовительная техника от компании EIRICH для огнеупоров



Смешивание · Гранулирование · Помол

Комплексные решение для производства качественных продуктов
формованных и неформованных



НПК «РОСМЕТАЛЛКОМПЛЕКТ»

FLEXIBLE ELASTIC REFRACTORY MATERIAL
WITH PROGRAMMABLE PROPERTIES

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

MEMBER OF INTERNATIONAL CHROMIUM
DEVELOPMENT ASSOCIATION 

ЧЛЕН МЕЖДУНАРОДНОЙ АССОЦИАЦИИ
РАЗВИТИЯ ХРОМОВОЙ
ИНДУСТРИИ www.icdacr.com

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО
УМЕНЬШЕНИЮ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ВКЛЮЧЕНИЙ

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

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

Постоянный запас сырья на складе
в Санкт-Петербурге.

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

Подбор и поставка теплоизоляционных
смесей FERM-GR.



ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“РОСМЕТАЛЛКОМПЛЕКТ”

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

www.rosmetallkomplekt.ru

**6–7 АПРЕЛЯ
2017 года**

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ **ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ**



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

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ольховский А. М., Назимов М. И., Мануйлова Е. В. Разработка и внедрение инновационных технологий и процессов обогащения магнезиальных материалов, позволяющих вовлечь в производство техногенные отходы.....	10
Ау А., Разуваев А. В., Чугунова И. А. Производство гранулированных ШОС по немецкой технологии в условиях российского рынка — успешное импортозамещение.....	10
Демидович В. Б., Растворова И. И., Перевалов Ю. Ю. Особенности оптимизации футеровки индукционных нагревателей по критерию энергоэффективности.....	11
Денисов Д. Е. Элементы промышленных печей, футерованные огнеупорными бетонами.....	12
Заболотский А. В., Аксельрод Л. М. Применение математических методов к изучению разрушения огнеупорных бетонов во время сушки.....	12
Кац Я. Л., Краснянский М. В., Юсупов Д. И. Высокотемпературный нагрев футеровки сталеразливочных ковшей.....	13
Коварская Е. З., Москоленко И. Б., Потапов А. И., Шадрин М. С. Неразрушающий контроль физико-механических свойств и качества подовых блоков и обожженных анодов электролизеров, используемых при производстве алюминия.....	14
Козлов В. В., Суворов С. А., Чистякова Т. Б., Новожилова И. В. Архитектура компьютерной системы для проектирования фракционного и фазового состава огнеупорных бетонов.....	14
Кушнерёв И. В., Аксельрод Л. М. Огнеупорные материалы как фактор производства «чистой стали».....	15
Кушнерёв И. В., Аксельрод Л. М. Современные методы моделирования высокотемпературных систем.....	15
Лобанова И. В., Календа А. В., Амелин А. В., Фехнер Р., Голла У., Крутиков Д. В., Вольф П., Бельмаз К., Гончаров А. А. Результаты исследования температурного режима сушки и разогрева промежуточных ковшей сортовой МНЛЗ ККЦ-2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК».....	16
Макаров В. Н., Макаров Н. В., Волежанин И. А., Чуркин В. А. Промышленные композиты для высоконагруженных термоизносостойких рабочих органов турбомашин.....	17
Перепелицын В. А., Шешуков О. Ю., Капустин Ф. Л., Яговцев А. В., Земляной К. Г. Оксидно-углеродистые огнеупоры — физико-химическая модель пирометаллургических агрегатов.....	17
Перепелицын В. А., Яговцев А. В. Экологические проблемы современного производства огнеупоров.....	18
Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Айтметов Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Перспективы использования металлургических шлаков для производства корундовой керамики.....	19
Синельников В. О., Калиш Д. Технология slag splashing — радикальный путь экономии дорогостоящих огнеупоров футеровки кислородных конвертеров.....	20
Щерба Я., Снежок Э. Развитие огнеупорных материалов для зоны спекания вращающихся печей.....	20

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Кашеев И. Д., Глызина А. Э., Шахова Е. В., Кушкина Е. В., Павлова И. А. Утилизация вскрышных глинистых пород Байновского месторождения.....	21
Перепелицын В. А., Мерзляков В. Н., Кочетков В. В., Панов Е. В. Комплексная переработка техногенного цирконийсодержащего сырья.....	21
Фрулли Д. Свойства андалузито- и муллитосодержащих минералов и их применение в огнеупорной промышленности.....	22

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

Аксельрод Л. М., Денисов Д. Е. Огнеупорный бетон в футеровке патрубков РН-вакууматоров.....	22
Аксельрод Л. М., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Марясева О. А. Шпинельнопериклазовые огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей для производства низкоуглеродистых и легированных сталей.....	23
Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Бессольников А. А., Пицик О. Н., Киселева Е. А. Плиты периклазошпинельного состава для шибберных затворов сталеразливочных ковшей.....	23
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Платонов А. А., Бессольников А. А., Аношкин И. В. Оптимизация микроструктуры периклазошпинелидных огнеупоров для футеровки патрубков РН-вакууматоров.....	24
Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О. Алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры с пониженной теплопроводностью для футеровки сталеразливочных ковшей.....	25

Егоров И. В., Мамонова Н. С. Новые разработки компании «Кералит».....	25
Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Чевычелов А. В., Валуев А. Г., Поморцев С. А. Свойства периклазоуглеродистых огнеупоров, сформированных новым способом.....	26
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Беспалова И. Г. Периклазофорстеритовые огнеупоры для агрегатов цветной металлургии.....	26

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Букреев А. Е. Новые методы и оборудование ООО «Термо Техно Инжиниринг» для аналитического и испытательного контроля в огнеупорной промышленности.....	27
Войтович В. А., Захарычев Е. А., Шварев Р. Р., Феоктистова Е. П. Перспективы использования аппаратов вихревого слоя в производстве огнеупоров.....	28
Гартен В., Уссельманн В., Киреева К., Шебета Ю., Шенер Й. Прогрессивное оборудование для изготовления и обслуживания монолитной футеровки тепловых агрегатов.....	28
Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Филатов М. С., Барг В. Ф., Викулов В. Н., Полежаев Н. И. Решение проблемы эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров.....	28
Давыдов С. Я., Филатов М. С., Полежаев Н. И., Кожушко Г. Г., Викулов В. Н. Трубчатые ленточные конвейеры для техногенных отходов.....	29
Золотухин В. И., Гордеев Е. И., Провоторов Д. А., Головкин А. Г. Новые разработки НПП «Вулкан-ТМ» в производстве огнеупоров.....	30
Копачевский В. Д., Бойков В. Н., Кривошеева М. А., Боброва Л. А., Астровская Г. И. Лазерный анализатор LEA-S500 — универсальный прибор для контроля состава огнеупоров, минерального сырья, металлов и сплавов.....	31
Макаров В. Н., Кокарев К. В., Макаров Н. В., Чуркин В. А. Крутонаклонный ленточный конвейер для перемещения огнеупорных материалов.....	31
Макаров В. Н., Чуркин В. А., Макаров Н. В. Инновационная гидродинамическая система комплексного пылеподавления.....	32
Спицин А. С. Современное футеровочное оборудование для тепловых агрегатов металлургической промышленности.....	33

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абызов В. А., Магилат В. А. Разработка и опыт применения жаростойких бетонов и огнеупорных растворов на основе металлургических шлаков.....	33
Абызов В. А., Ряховский Е. Н., Посаднова Н. Е. Фосфатные жаростойкие клеи и газобетон на основе дисперсных алюмосиликатных и высокоглиноземистых промышленных отходов.....	34
Апакшев Р. А., Давыдов С. Я. Оптимизация технологических параметров синтеза порошка карбида вольфрама из паравольфрамата аммония.....	35
Белогурова О. А., Матвеев В. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Использование алюмофосфатной связки для получения огнеупорных материалов из карбидизированных гранул кианитовой руды.....	36
Бесис Д. Х. А., Эвайс И. М. М., Ахмед Я. М. З., Эльхусини Ф. И., Кузнецов Д. В. Карбидная/нитридная керамика для применения в солнечных энергетических установках.....	36
Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Бардин Н. Г., Швецов А. А., Степарева Н. Н., Макаров Н. А. Особенности объемного силицирования многомерно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов.....	37
Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Бардин Н. Г., Степарева Н. Н., Макаров Н. А. Влияние среднего размера зерна углеродной основы на фазовый состав среднезернистого силицированного графита.....	37
Вильданов С. К., Лиходиевский А. В., Пыриков А. Н. Вязкость оксидных композиций, образованных неорганической частью универсального теплоизолирующего и шлакообразующего материала «Изоотерм-1600-B-01».....	38
Глазырин С. А., Апакшев Р. А., Валиев Н. Г., Давыдов С. Я., Глазырин С. С. Теплоизолирующее огнезащитное покрытие.....	39
Горланов Е. С., Бажин В. Ю., Федоров С. Н. Низкотемпературное фазообразование в системе Ti-B-C-O.....	40
Гудовских П., Вормейер Кр., Аврей Дж.-М., Цеттерстром С. Сушка плотных огнеупорных бетонов, содержащих добавку REF-PAC@MIPORE 20 для увеличения газопроницаемости.....	40
Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Вареникова Т. А. Исследование коррозионной стойкости огнеупорных композитов на основе муллитокрибидкремниевых искусственного керамического вяжущего.....	41

- Зайцев С. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Вареникова Т. А.** Исследование тонкодисперсных модифицирующих добавок для огнеупорных бетонов.....41
- Зубашенко Р. В.** Исследование термостойкости высокоглиноземистых теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна.....42
- Константинов А. С., Бажин П. М., Столин А. М.** Перспективы применения металлокерамических Ti–B композиционных материалов в качестве современных огнеупорных материалов.....42
- Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Фёдоров М. Ю., Остриков Е. А.** Технологическое обеспечение операций лазерного формообразования керамических деталей.....43
- Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Фёдоров М. Ю., Остриков Е. А., Портной М. Р.** Лазерная структурная модификация поверхностного слоя высокоплотной керамики.....44
- Кущенко К. И., Мишнев Ю. Е., Крахмаль Ю. А.** Применение новых сырьевых материалов в технологии высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья.....45
- Лотфи А., Поздняков А. В., Золоторевский В. С.** Микроструктура и ТКЛР прессованных композитов Al – 5 % Cu с добавками Si₃N₄, B₄C или BN.....45
- Макаренко В. В., [Семченко Г. Д.], Бражник Д. А., Старолат Е. Е.** Технологические особенности получения композиционного керамического материала методом литья.....45
- Макаров В. Н., Волежанин И. А., Чуркин В. А., Осинцев Ю. Г., Холодников Ю. В.** Карбид кремния как основа композиционных огнеупоров будущего.....46
- Манушина А. С., Потапова Е. Н.** Влияние термообработки каолина на его свойства.....47
- Мартыненко В. В., Казначеева Н. М., Крахмаль Ю. А., Кущенко К. И.** Корундовые легковесные огнеупоры с улучшенными теплотехническими характеристиками.....47
- Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Савина Л. К., Щербак Л. М., Тишина Т. Г.** Низкоцементная карбидкремниевая бетонная смесь.....48
- Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н.** Низкоцементный глиноземошпательный вибраторный бетон со шпательсодержащим цементом для футеровки сталеразливочных ковшей.....48
- Перепелицын В. А., Гороховский А. М., Остряков Л. В., Дунаева М. Н., Колобов А. Ю.** Фазовые превращения бетонов системы Al₂O₃–SiC–C при испытании на шлакоустойчивость.....48
- Перепелицын В. А., Дунаева М. Н.** Устойчивость высокоглиноземистого бетона к синтетическому ковшевому шлаку.....49
- Пивинский Ю. Е., Перепелицын В. А., Дякин П. В., Бураков А. Д., Гороховский А. М., Карпец Л. А., Остряков Л. В., Колобов А. Ю., Коротаев Д. А.** Высокоглиноземистые ВКВС композиционного состава и желобные массы в системе Al₂O₃–SiO₂–SiC–C на их основе.....50
- Примаченко В. В., Шулик И. Г., Чаплянко С. В., Ткаченко Л. П.** Исследование влияния добавки активных глинозёмов на свойства вибролитой массы и сырца муллитокорундовых огнеупоров.....51
- Саитов А. В., Бажин В. Ю.** Металлизация слоистых графитовых материалов литием при электрохимическом воздействии.....51
- Сенина М. О., Лемешев Д. О.** Препаратор для синтеза порошка алюмомагнезиальной шпинели.....52
- Соков В. Н.** Корундовые сферические наполнители с широким диапазоном гранулометрии и различной пористой структурой.....53
- Соколов В. А., Махов С. В., Богатырева Е. В.** Коррозионная стойкость огнеупоров в свинцовонобиевом расплаве.....54
- Столин А. М., Бажин П. М.** Получение огнеупорных плит и слоистых композитов методом свободного СВС-сжатия.....55
- Стонис Р., Антонович В., Шкамат Е., Куджма А.** Влияние замораживания на свойства огнеупорных бетонов.....55
- Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Мазов И. Н., Жукова П. А., Салтыкова Я. С., Абрамов А. К., Горчаков В. В., Кузнецов Д. В.** Оптимизация процесса получения и исследование бескланкерных вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков.....55
- Суворов С. А., Козлов В. В.** Физико-технические свойства расплавов ШОС при непрерывном литье стальных заготовок.....56
- Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В.** Альтернативная B₄C минеральная добавка для карбонированных огнеупоров.....57
- Суворов С. А., Козлов В. В., Бочаров С. Н., Арбузова Н. В.** О комплексе фаз для защиты от газификации углерода периклазовых карбонированных огнеупоров.....58
- Суворов С. А., Козлов В. В., Бочаров С. Н., Арбузова Н. В.** Формирование текстуры массы и структуры материала периклазового карбонированного огнеупора.....59
- Суворов С. А., Козлов В. В., Михайлов С. В.** Огнеупорный бетон в системе Al₂O₃–SiO₂–SiC.....60
- Третьяков И. А., Миронова Л. В., Сенчева К. А.** Влияние микро-структуры на термостойкость спеченных и плавящихся наполнителей на основе α-Al₂O₃.....61
- Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Салтыкова Я. С., Ярушина Т. В., Аксельрод Л. М., Кузнецов Д. В.** Исследование влияния УНТ на прочностные свойства огнеупоров состава MgO–C.....61
- Церман С. И., Беляков А. В.** Модульный принцип конструирования, изготовления и применения алмазного инструмента на базе «умных» сегментов.....62
- Чижиков А. П., Бажин П. М., Столин А. М.** Получение керамических трубок на основе оксида алюминия методом СВС-экструзии.....63
- Шалаби Э. А. М., Чурюмов А. Ю., Эль-хаир М. Т. Абу, Дауд А.** Тепловые свойства и трибологические характеристики прессованных гибридных композиционных материалов A359/(SiC + Si₃N₄).....63
- Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Григорьев С. В., Пантелеенко А. Ф.** Электроизоляционные материалы для автоматической сварки трубчатых биметаллов.....64
- Эвайс И. М. М., Уолли М., Альнаджи Б. Е. Х., Эссаадни Р. М.** Экологически безопасные огнеупорные изделия из водных шламов как альтернатива диатомитовым теплозащитным огнеупорам.....64
- ### ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ
- Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Заболотский А. В., Мигашкин А. О.** Новый подход к выполнению футеровки агрегатов сталеплавильного комплекса ДСП-120 ОМЗ-Спецсталь.....65
- Амелин Ал. В., Календа А. В., Ермохина Т. Ю.** Опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ №2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК».....66
- Богун А. П.** Применение теплоизолирующих алюмосиликатных гранулированных и высокоосновных порошкообразных теплоизолирующих смесей для защиты зеркала металла в сталеразливочных и чугуновозных ковшах.....66
- Богун А. П., Годынский Н. А.** Применение известково-силикатных и известково-глиноземистых плавящихся рафинировочных флюсов для внепечной обработки стали.....66
- Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Мельничук Е. А.** Влияние геометрии огнеупорного оборудования приемной камеры промежуточного ковша на работу МНЛЗ.....67
- Вдовин К. Н., Умнов В. И., Точилкин В. В.** Совершенствование огнеупорных конструкций системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш МНЛЗ.....67
- Вислогузова Э. А., Фолько Л., Чеглов Р. А., Палмизано Дж.** Видение огнеупорной футеровки в запелликах доменной печи.....68
- Демин Е. Н., Речкалов А. А.** Высокотемпературная монолитная пеноизоляция.....69
- Зубашенко Р. В., Кузин В. И.** Опыт применения высокотемпературных теплоизоляционных изделий производства ЗАО «ПКФ «НК» в футеровке тепловых агрегатов.....69
- Иванов А. Г., Кулясов И. Н., Пузин Е. Н.** Применение новых высокотемпературных огнеупорных материалов при пирометаллургическом обогащении упорных продуктов.....70
- Коростелёв А. А., Чернышев А. А., Съёмщиков Н. С., Семин А. Е., Котельников Г. И.** Снижение неметаллических включений в стали при непрерывной разливке.....70
- Косолапов А. А., Максимов М. В., Линдгард К., Дженсон М.** Экономическая эффективность применения плотной диатомитовой теплоизоляции.....71
- Лубяной Д. А., Переходов В. Г., Черепанов А. Г., Арканова Ю. А., Лубяная С. В., Толстикова Ю. А.** Об оптимальной конструкции фурм и стойкости огнеупорных изделий для них при продувке доменного чугуна.....71
- Непомнящих В. А., Богданов В. А., Бойков Д. В., Фейлер С. В., Кузнецов Е. П.** Применение в электросталеплавлении производств магнезиальных материалов на основе брусита.....72
- Точилкин Виктор В., Умнов В. И., Точилкин Василий В.** Анализ процесса разлива металла и разработка огнеупорных изделий разливочного отверстия промежуточного ковша сортовых МНЛЗ.....72
- Числавлев В. В., Фейлер С. В., Бойков Д. В., Неунвахина Д. Т.** Разработка конструкции огнеупорных элементов для рафинирования стали в промежуточном ковше МНЛЗ.....73
- Ямашита Сёго, Сузуки Такаюки.** Улучшение качества стали с помощью безуглеродистого формовочного порошка.....74

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ПРОЦЕССОВ ОБОГАЩЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЗВОЛЯЮЩИХ ВОВЛЕКАТЬ В ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. Т. Н. **Л. М. Аксельрод**¹ (✉), **М. Ю. Турчин**², **А. М. Ольховский**³,
К. Т. Н. **М. И. Назмиев**², **Е. В. Мануйлова**²¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия³ ООО «НПП «ГеоТестСервис», Москва, Россия

На протяжении более 100 лет Группа Магнезит вынуждена была складировать в специальных отвалах невосстановленную магнезитовую массу (некондиционный магнезит). Образованные техногенные отходы являются неотъемлемой частью любого промышленного производства с собственной сырьевой базой и негативно отражаются на экологической обстановке региона. Рациональное использование минерально-сырьевых ресурсов, включающее также и переработку техногенных отходов, является одним из главных направлений деятельности Группы Магнезит.

Технология тяжелосреднего обогащения на протяжении нескольких десятилетий занимала весомое место в технологической схеме Группы Магнезит. Современный уровень развития техники и технологий подталкивает к поиску новых, радикальных решений, учитывающих специфику отдельных предприятий, экологическую безопасность и экономический эффект. Начиная с 2013 г. Группа Магнезит ведет апробирование, внедрение и освоение технологии рентгенотрансмиссионного обогащения собственного кристаллического магнезита. В 2016 г. в отделении обогащения дробильно-обогащительной фабрики комбината «Магнезит» (в составе Группы Магнезит) после проведения необходимых подготовительных работ и опытно-промышленных экспериментов, был введен в эксплуатацию первый на Саткинской производственной площадке промышленный сепаратор XSS(T)100 фирмы «Steinert Elektromagnetbau GmbH». В России эту

фирму представляет НПП «ГеоТестСервис», со специалистами которой выполнен комплекс пуско-наладочных работ на комбинате «Магнезит». Принцип работы сепаратора заключается в сканировании каждого отдельного куска магнезита, определении содержания в нем полезного компонента с последующей покусковой сортировкой идентифицированных кусков в зависимости от качества.

В процессе освоения сепаратора в промышленных условиях разработаны алгоритмы сортировки рядовых марок магнезиального сырья, а также внедрена технология обогащения техногенных отходов с отвала — некондиционного магнезита. Качественные и количественные показатели полученного концентрата сепарации позволили сделать вывод об эффективности переработки некондиционных магнезитов в годную продукцию с получением положительного экономического эффекта в сравнении с тяжелосредним обогащением. В настоящее время осуществляется проектирование участка обогащения, в котором основная нагрузка на сортировку сырья будет приходиться на два сепаратора XSS(T) различной пропускной способности. Это мероприятие позволит сдвинуть с «мертвой» точки процесс переработки образованных накопленных техногенных отходов, что, несомненно, благоприятно отразится на экологической обстановке не только района, но и области и даст предприятию существенный экономический эффект.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ПРОИЗВОДСТВО ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШОС ПО НЕМЕЦКОЙ ТЕХНОЛОГИИ В УСЛОВИЯХ РОССИЙСКОГО РЫНКА — УСПЕШНОЕ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ

(✉)

E-mail: chugunova_i@mail.ru

© **А. А. А. В. Разуваев**, К. Т. Н. **И. А. Чугунова** (✉)
ООО «Интокаст Рус», г. Воронеж, Россия

Реализуя государственную программу по импортозамещению, российские металлургические компании стремятся к снижению объема импорта. Программа импортозамещения предусматривает значительные объемы инвестиций в реконструкцию и модернизацию производств, а также в создание мощностей по выпуску конкурентоспособной продукции, не уступающей европейской по качеству.

Зарубежные технологии в условиях российского рынка зарекомендовали себя и прекрасно работают. Примером этого служит созданное в 2013 г. совместное немецко-российское предприятие «Интокаст Рус»

— единственный в России промышленный производитель гранулированных ШОС по немецкой технологии компании «Alsical GmbH», которые используют для разлива стали на слябовых и сортовых МНЛЗ. Проектная мощность предприятия 1200 т смеси в месяц. Основное промышленное оборудование закупалось в Германии, пусконаладочные работы проводили немецкие специалисты. Рабочий персонал и специалисты «Интокаст Рус» проходили стажировку в Германии. За короткий срок при технической поддержке компании «Intocast AG» разработано и освоено более 25 видов марок ШОС. Специалисты исследовательского центра компании

«Intocast AG» занимаются разработкой и подбором составов ШОС для каждого конкретного потребителя. В настоящее время ШОС успешно работают и проходят испытания на металлургических предприятиях России и ближнего зарубежья: НЛМК, Уральская сталь, ОЭМК, металлургический комбинат «Азовсталь», ММК, Металлургический комбинат им. Ильича и др.

ШОС является продуктом, который требует тщательных испытаний, так как влияет на безопасный процесс разлива и качества разливаемой продукции. Десятью процентами проведенных испытаний ШОС имеют положительное заключение; рекламации на поставленную продукцию отсутствуют. За время работы предприятия было выпущено более 20000 т ШОС, металлургами разлито примерно 40 млн т стали с ее использованием. Основная цель компании «Интокаст Рус» — достижение максимального уровня качества, сопоставимого с ведущими производителями ШОС в Европе и Азии. Основные сырьевые материалы для производства ШОС компания закупает у крупного европейского производителя сырья «Sibelco», а также у ряда российских альтернативных поставщиков.

Тестирование готовой продукции и дополнительный входной контроль поступающего сырья осуществляет испытательная лаборатория ООО «Центр Тестирования и Контроля», которая находится на одной производственной площадке с производством ШОС. Лаборатория выполняет комплексные исследования и оснащена современным немецким оборудованием, необходимым для контроля важных технологических свойств ШОС, таких как химический состав, CaO/SiO_2 , вязкость, температура размягчения, плавления, растекания. Компания внедри-

ла систему менеджмента качества и имеет сертификат общества TÜV ZUD Management Service GmbH. В рамках системы менеджмента качества в компании проводили аудиты крупные металлургические предприятия: ОЭМК, НЛМК, Северсталь, РосНИТИ. Компания включена в реестр одобренных поставщиков группы ТМК. В настоящее время разработана и внедряется интегрированная система менеджмента (ИСМ) согласно новым международным стандартам: ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, OHSAS 18001:2007. Компания имеет ряд преимуществ по сравнению с европейскими производителями смесей: грануляция ШОС, гибкость при выполнении заказов, непосредственная близость к крупным металлургическим предприятиям, которая позволяет поставлять смеси в короткий срок и сократить затраты за счет хранения смесей в собственных складских помещениях.

Подача ШОС в кристаллизатор может осуществляться либо оператором вручную определенными порциями через некоторые интервалы времени либо в автоматическом режиме с помощью специальных механизмов. Компания «Интокаст Рус» предлагает при подписании контракта на поставку смеси систему автоматической подачи ШОС в кристаллизатор. Автоматические системы обеспечивают стабилизацию условий литья, позволяют уменьшить удельный расход ШОС и потери смеси, уйти от субъективного влияния разлива на качество разливаемого проката, сократить затраты на упаковку.

Компания планирует расти и завоевывать наибольшую долю металлургического рынка, в настоящее время компания занимает примерно 30 %, но ее цель — увеличить долю металлургического рынка до 50–60 %.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ОСОБЕННОСТИ ОПТИМИЗАЦИИ ФУТЕРОВКИ ИНДУКЦИОННЫХ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ПО КРИТЕРИЮ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ



E-mail: vbdemidovich@mail.ru

© Д. т. н. **В. Б. Демидович** (✉), д. т. н. **И. И. Растворова**, **Ю. Ю. Перевалов**
Межотраслевая лаборатория «Современные электротехнологии» СПбГЭТУ «ЛЭТИ»,
Санкт-Петербург, Россия

Индукционный нагреватель мерных заготовок является одним из самых распространенных типов нагревателей, используемых в кузнечном производстве. Оптимизация конструктивных параметров индукционных нагревателей имеет цель — обеспечить высокие энергетические показатели. Большую роль при этом играет выбор толщины футеровки. С одной стороны, увеличение толщины футеровки приводит к снижению тепловых потерь и повышению термического КПД индукционной установки, с другой — к увеличению воздушного зазора между индуктором и загрузкой, что ведет к снижению электрического КПД. Поэтому существует оптимум толщины футеровки, обеспечивающий максимум полного КПД. Для широкого диапазона диаметров стальных заготовок на одномерной электротепловой модели определяли оптимальные толщины футеровки, обеспечивающие наивысший полный КПД индукционного нагревателя при работе на различных частотах.

Нагрев заготовок осуществляется до достижения средней по объему температуры 1200 °С при температурном перепаде по радиусу 100 °С. Средняя теплопроводность футеровки $\lambda_{\text{ср}} = 1,1 \text{ Вт/(м·К)}$, зазор между загрузкой и внутренней поверхностью футеровки составляет 1 см на каждую сторону. Исследования показали, что нагрев заготовок небольшого диаметра с позиций максимального КПД целесообразно осуществлять в индукторах с минимальной толщиной жаропрочной футеровки, обеспечивающей только защиту электрической изоляции индуктора. Предельный полный КПД нагревателя в зависимости от диаметра заготовки имеет максимум, который тем сильнее выражен, чем выше частота. Для каждой частоты существует диаметр заготовки, при котором обеспечивается максимальная производительность. Положение максимума полного КПД и производительность не зависят от температурного перепада. Естественно, что производительность П и предельный полный КПД тем выше, чем больше до-

пустимый конечный температурный перепад ΔT . Оптимальная толщина футеровки, обеспечивающая наибольший полный КПД, с повышением температурного перепада уменьшается.

Одной из важнейших особенностей технологии нагрева заготовок перед пластической обработкой является необходимость учета времени транспортировки от нагревателя к оборудованию деформации металла. Поскольку за время транспортировки температурные перепады выравниваются, то очевидно, что кузнечные индукционные нагреватели необходимо проектировать на

большой температурный перепад по радиусу заготовки, чем необходимый непосредственно перед обработкой давлением. Это дает возможность или сократить габариты нагревателя при той же производительности, или повысить производительность при тех же габаритах. Принято, что во время транспортировки тепловые потери обусловлены излучением, коэффициент черноты стали $\epsilon = 0,8$. Конечная температура поверхности заготовки при выходе из нагревателя $T_k = 1250^\circ\text{C}$. Для каждого диаметра заготовки можно указать время транспортировки, превышать которое нежелательно.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ЭЛЕМЕНТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧЕЙ, ФУТЕРОВАННЫЕ ОГНЕУПОРНЫМИ БЕТОНАМИ

(✉)

E-mail: d.denisov@aliter.spb.ru

© К. т. н. **Д. Е. Денисов** (✉)

ООО «Алитер-Акси», Санкт-Петербург, Россия

Основное направление деятельности ООО «Алитер-Акси» — проектирование и изготовление трубчатых нагревательных печей для предприятий нефтепереработки и нефтехимии. Поставка печей осуществляется в виде футерованных теплоизоляционными бетонами крупногабаритных частей: блоков, панелей, газоходов, дымовых труб. Часто печи поставляются в виде предварительно смонтированных камер с установленными змеевиками. Максимальная температура в печах нагрева нефтяных фракций не превышает $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. ООО «Алитер-Акси», как правило, использует для футеровки таких печей теплоизоляционные бетоны АЛАКС плотностью $0,5\text{--}0,9\text{ г/см}^3$.

Цилиндрические печи сжигания различных серосодержащих продуктов традиционно футеруют высокоглиноземистыми огнеупорными изделиями. Футеровочные работы проводят на месте эксплуатации после установки металлического корпуса в рабочее положение. Сегодня печи сжигания с бетонной футеровкой получают все большее распространение. ООО «Алитер-Акси» проектирует и изготавливает на своем производстве печи сжига-

ния с монолитной футеровкой «под ключ», что избавляет заказчика от выполнения сложных футеровочных работ. Внутренние слои из теплоизоляционных бетонов наносятся секторами при вращении металлического корпуса в горизонтальном положении. Рабочий слой укладывается заливкой в опалубку при вертикальном положении корпуса. В рабочем слое применяются бетоны с высоким содержанием цемента на основе табулярного глинозема или сфериокорунда, а также низкоцементные андалузитовые или муллитовые бетоны. Для армирования применяются металлические и керамические анкера. Изготовленная по такой технологии печь может транспортироваться на большие расстояния. ООО «Алитер-Акси» было изготовлено около 100 таких печей. Первые из них успешно эксплуатируются более десяти лет.

В установках каталитического крекинга пылевидный катализатор оказывает сильное истирающее воздействие на футеровку. ООО «Алитер-Акси» изготавливает циклоны, внутренние устройства реактора и регенератора, транспортные линии катализатора, газоходы с нанесенной абразивостойкой футеровкой.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К ИЗУЧЕНИЮ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ ВО ВРЕМЯ СУШКИ

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. т. н. **А. В. Заболотский**, к. т. н. **Л. М. Аксельрод** (✉)

ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Одной из проблем использования неформованных огнеупоров (бетонов) в тепловых аппаратах при высокой температуре является возможность их разрушения, в том числе взрывного, во время принудительной сушки. Проведенные исследования дают основание предполагать, что за взрывное разрушение ответственна химически не связанная вода, оставшаяся на момент начала термообработки в закрытых порах материала. При этом взрывное разрушение может произойти после того, как давление паров воды в изолированных порах станет сравнимо с прочностью материала на разрыв. Было про-

анализировано влияние геометрии пор на соотношение давления паров воды в порах и прочности материала. Установлено, что в узкой поре может инициироваться рост разрушающей трещины при давлении паров воды в 7 и более раз меньшем, чем предел прочности материала на разрыв, вследствие «концентрации напряжений». Давление паров воды, соизмеримое с прочностью материала, реализуется в огнеупорных бетонах в интервале $150\text{--}250^\circ\text{C}$. На практике разрушение бетона во время сушки как раз и наблюдается в указанном интервале температур.

В свете обозначенной проблемы поднимается вопрос о форме и пространственном распределении изолированных пор в огнеупорных бетонах для разработки режимов сушки материалов, обеспечивающих достаточное удаление влаги из изолированных пустот. Непосредственное изучение геометрических форм и трехмерной пространственной ориентации пор на существующем уровне развития техники не представляется возможным. В распоряжение исследователей в настоящее время могут поступить только информация об открытой пористости и кажущейся плотности материалов, а также данные ртутной порометрии и микроструктурного анализа. Опираясь этими данными, можно построить трехмерную модель поровой структуры материала. Для этого была применена теория протекания (перколяции), разработанная в середине XX века для моделирования электропроводности смесей проводников и изоляторов, однако ее положения в части законов пространственного распределения различных по свойствам компонентов систем могут быть успешно применены и к структуре многофазных керамических материалов.

В результате проведенного исследования с применением положений теории протекания было установлено, что в типичных бетонах большая часть пор образуют так называемый стягивающий кластер — непрерывную поровую структуру, которая выходит на противоположные грани изделия. Однако 10–20 % пор в современных бетонах являются закрытыми (замкнутыми), причем 2/3 из них оказываются крупными вытянутой формы (изолированными кластерами), а оставшиеся — мелкими сферической формы. Исследование графиков сушки материалов позволило определить скорость эвакуации влаги из открытых пор (стягивающего кластера) и изолированных. В последнем случае имеет место диффузия через слой твердого материала. Применение теории протекания позволяет определять расстояния между отдельными пустотами, т. е. расстояния, которые необходимо преодолеть влаге во время сушки.

Таким образом, математические методы позволяют строить модели структуры материалов, пригодные для расчета процессов диффузии и, соответственно, разработки безопасных режимов термообработки.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ НАГРЕВ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

(✉)
E-mail: ylkats@gmail.com

© К. Т. Н. Я. Л. Кац^{1,2} (✉), К. Т. Н. М. В. Краснянский¹, К. Т. Н. Д. И. Юсупов³

¹ АО АХК «ВНИИМЕТМАШ», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

³ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН» (ОИВТ РАН), Москва, Россия

В настоящее время на большинстве металлургических предприятий традиционно используются системы нагрева футеровки сталеразливочных ковшей газо-воздушными горелками. При этом средняя температура внутренней поверхности футеровки не превышает 1100 °С при низкой энергетической эффективности, а на аккумуляцию тепла футеровкой в технологическом цикле выплавки стали приходится около 70 % потерь тепла металлом. Альтернативой газо-воздушному является электрический нагрев. При использовании карбидкремниевых нагревателей сопротивления футеровка нагревается до 1400 °С, а при использовании плазменного нагрева возможен нагрев футеровки до температуры выпускаемого из сталеплавильного агрегата полупродукта стали.

С использованием разработанных авторами математических моделей был произведен расчет тепловых потерь металла во время 1-ч выдержки в 30-т ковше в зависимости от температуры его футеровки. Модели были верифицированы по результатам плавки в 30-т ДСП. Было показано, что повышение температуры футеровки на каждые 100 °С позволяет снизить температуру выпуска металла из ДСП на 11 °С, что эквивалентно экономии 4 кВт·ч электроэнергии на 1 т жидкой стали.

В лаборатории ОИВТ РАН был проведен эксперимент по плазменному нагреву периклазоуглеродистого (ПУ) огнеупора. В ходе эксперимента непрерывно измеряли температуру огнеупора термодарами, расположенными на разных расстояниях от нагреваемой поверхности. С использованием спектральных измерений была определена

температура электронов в плазменном разряде, что позволило рассчитать излучаемую им мощность, равную 130 кВт. Расстояние от оси разряда до поверхности огнеупора составляло 150 мм, а ток разряда 1000 А. За 22 мин нагрева температура поверхности ПУ огнеупора достигла 663 °С.

Была разработана математическая модель плазменного нагрева, повторяющая параметры экспериментальной установки. Плазменная дуга моделировалась как объемный источник тепла с заданной постоянной мощностью. В модели учитывали теплообмен между ПУ-огнеупором и защитной шамотной футеровкой камеры. На внутренней поверхности футеровки ковша было принято граничное условие 3-го рода с учетом конвекции и излучения. Модель адаптировали, варьируя величины теплопроводности и степени черноты ПУ-огнеупора для фактического диапазона температур.

Результаты эксперимента показали возможность плазменного подогрева футеровки сталеразливочных ковшей, а также подтвердили трудности моделирования процессов сушки и подогрева при изменяющихся теплофизических свойствах ПУ-огнеупоров. По результатам эксперимента средняя объемная скорость нагрева ПУ-огнеупора составила около 600 °С/ч. Высокотемпературный электрический нагрев футеровки ковшей позволяет легко регулировать состав атмосферы в ковше при сушке и нагреве; снизить расход электроэнергии на выплавку стали в ДСП; уменьшить окисленность стали и, следовательно, расход раскислителей и легирующих; снизить расход огнеупоров; уменьшить выбросы CO₂ при производстве стали.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КАЧЕСТВА ПОДОВЫХ БЛОКОВ И ОБОЖЖЕННЫХ АНОДОВ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

(✉)

E-mail: info@ndtest.ru

© **Е. З. Коварская**¹, д. т. н. **И. Б. Московенко**¹ (✉), д. т. н. **А. И. Потапов**², **М. С. Шадрин**¹¹ ООО «ЗВУК», Санкт-Петербург, Россия² ФГБОУ ВО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Ранее было показано, что работы по неразрушающему контролю целесообразно проводить в рамках целевой научно-технической программы «Неразрушающий контроль качества и диагностика изделий из углеродных материалов». Для оценки экономической целесообразности использования указанного акустического метода контроля следует дополнительно оценить существующий в настоящее время диапазон физико-механических свойств и качества катодных блоков и обожженных анодов, поставляемых на заводы ОК «РУСАЛ» в разное время различными производителями.

Проведенные в 2016 г. с использованием современных измерителей частот собственных колебаний «Звук-203М» тестовые работы по испытанию акустического метода применительно к контролю подовых блоков и аналогичные работы по оценке возможности определения физико-механических свойств и дефектоскопии образцов катодных и анодных блоков, проведенные в сентябре 2016 г. в условиях АО «РУСАЛ Красноярск», по нашему мнению, подтвердили ранее установленную возможность и целесообразность использования для контроля углеродных изделий акустического метода, основанного на измерении частот собственных колебаний (ЧСК). Продолжение выполненных ранее работ на новом, современном уровне, на наш взгляд, может способствовать повышению эффективности использования

углеродной продукции, применяемой в настоящее время при производстве алюминия.

В качестве объектов контроля были предоставлены три комплекта блоков из двух технологических партий (15 шт. блоков в каждом комплекте). Все блоки были приняты ОТК поставщика как годные и собраны в комплекты для монтажа электролизеров. При контроле блоки устанавливали на двух деревянных опорах, как принято при складировании, специальные условия для оптимизации возбуждения различных видов колебаний не создавались. Блоки располагались друг над другом по 3–4 шт. в штабеле. На всех блоках были измерены ЧСК по методикам, аналогичным ранее разработанным для контроля указанных изделий, определены скорости распространения акустических волн C_l по результатам этих измерений и звуковые индексы ЗИ (по ГОСТ 25961–83 и ГОСТ Р 52710–2007). Значения ЗИ всех комплектов лежат в интервале от ЗИ25 до ЗИ29. Различия физико-механических свойств блоков, выраженных в ЗИ, внутри каждого комплекта из обеих партий не превышает двух звуковых индексов. Полученные данные уже позволяют дать предварительные рекомендации по монтажу электролизеров — не устанавливать рядом блоки с максимально различающимися характеристиками (в рассмотренном случае с ЗИ25 и ЗИ29).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

АРХИТЕКТУРА КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ФРАКЦИОННОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

(✉)

E-mail: chemic@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Козлов**, д. т. н. **С. А. Суворов** (✉), д. т. н. **Т. Б. Чистякова**,
К. т. н. **И. В. Новожилова**

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

В условиях интенсивного развития ресурсо- и энергосберегающих технологий возрастает производство неформованных огнеупоров, в том числе огнеупорных бетонов, что связано с их технологичностью и невысокой себестоимостью. В настоящее время растет интерес к низкоцементным огнеупорным бетонам на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ с высокоглиноземистым цементом в качестве связующей системы, модифицированным различными добавками, например алюмомагнезиальной шпинелью. Такие материалы демонстрируют высокий ресурс при работе на контакте с расплавами стали, чугуна и шлаков и находят широкое применение в футеровке агрегатов черной металлургии. Эксплуатационные свойства огнеупорного материала существенно зависят от формирующихся при высокой температуре микроструктуры и фазового состава. При этом существует проблема недостаточной изученности фазообразования в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-$

$SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, которая представляет значительный интерес при изучении свойств неформованных огнеупоров, огнеупорных бетонов и систем шлак – огнеупорный бетон. Таким образом, актуальной и экономически обоснованной является задача создания компьютерной системы, позволяющей на базе математической модели прогнозировать равновесный фазовый состав огнеупорных материалов в многокомпонентной системе, а также оптимизировать фазовый и компонентный составы огнеупорных бетонов. Архитектура системы имеет адаптивную структуру, благодаря которой поддерживается расширение функциональности за счет подключения дополнительных программных модулей. Информационное обеспечение системы включает базу данных химического состава, физико-механических параметров, методов контроля качественных показателей неформованных огнеупоров, базу данных марок, технических требований огнеупорных

заполнителей и базу данных лабораторных регламентов. Математическое обеспечение включает библиотеку математических моделей, позволяющих исследовать влияние морфологии и дисперсного состава зернистых материалов и порошков на относительную плотность огнеупорных бетонов, а также влияние фактора формы частиц и полидисперсности на формирование матричных структур в объеме материала. Модуль проведения вычислительных экспериментов позволяет определять оптимальное соотношение компонентов известного фракционного состава для приближения гранулометрического состава смеси заполнителей к эталонной кривой просеивания. Правильное соотношение компонентов зернового состава заполнителя снижает пустотность системы и эффективно влияет на прочность получаемого бетона. Подсистема логического вывода решений по выбору состава неформованных огнеупоров позволяет документировать лабораторные регламенты новых материалов с высокоэффективными свойствами.

Проведенное тестирование компьютерной системы на примере проектирования состава огнеупорных бетонов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$ подтвердило ее работоспособность и возможность использования в режиме советчика для комплексного исследования и изучения свойств огнеупорных материалов. Система предназначена для инженеров-исследователей в области испытаний и контроля свойств огнеупоров, а также инженеров-технологов предприятий огнеупорной промышленности. Использование компьютерной системы позволяет прогнозировать оптимальное соотношение фракционного и фазового составов огнеупорных изделий, получать более плотную упаковку частиц и структуру материала, устойчивую к воздействию агрессивных реагентов, что улучшает реологические, физические и эксплуатационные характеристики огнеупорных бетонов, а также позволяет экономить финансовые и временные затраты на разработку новых рецептур неформованных огнеупоров.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ФАКТОР ПРОИЗВОДСТВА
«ЧИСТОЙ СТАЛИ»

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. т. н. **И. В. Кушнерёв**¹, к. т. н. **Л. М. Аксельрод**² (✉)¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Развитие технологий требует от производителей металлопродукции разработки новых высокочистых материалов, отвечающих возрастающим требованиям к надежности в эксплуатации и экономичности в применении. Производство стали — основного конструкционного материала — непрерывно совершенствуется в данном направлении. Рассматривая огнеупорные материалы и изделия в качестве фактора производства «чистой стали», можно выделить их влияние на загрязненность металлопродукции неметаллическими включениями и газами. Огнеупоры могут не только быть источником загрязнения металла в результате эрозии и коррозии, но и управлять процессом загрязнения этого расплава за счет организации его защиты от контакта с атмосферой, переноса неметаллических включений на контакт с сорбирующими активными поверхностями.

Теоретические расчеты и практические исследования показывают возможность влияния состава футе-

ровки на преобладающий тип неметаллических включений в стали. Ограничение поступления кислорода путем отсечки ковшевого шлака на выпуске металла в сталеразливочный ковш, а также защита от вторичного окисления в процессе разливки, реализуемые с использованием огнеупорных изделий, являются важнейшими элементами технологии производства «чистой стали». Применение продувочных блоков, металлоприемников, перегородок для промежуточных ковшей МНЛЗ, в том числе со вставками для подвода инертного газа, стало неотъемлемой частью современного производства.

Использование при разливке специализированного оборудования — газоплотных шибберных затворов, рациональный выбор технологии изготовления футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ позволяют снизить поступление в расплав газов из атмосферы и непосредственно из футеровки.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМ

(✉)

E-mail: ikushnerev@magnezit.com

© К. т. н. **И. В. Кушнерёв**¹ (✉), к. т. н. **Л. М. Аксельрод**²¹ ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

В современной промышленности моделирование процессов межфазного взаимодействия в высокотемпературных системах становится фактически стандартным этапом проектирования футеровки различных тепловых агрегатов, в которых непосредственное изучение химической коррозии затрудняется объективной сложностью организации эксперимента.

В отделе инжиниринга Группы Магнезит освоено применение программного пакета FactSage™, позволяющего выполнять расчеты термодинамических равновесий в многокомпонентных системах, строить фазовые диаграммы, оценивать вязкость в жидких шлаках и стеклах и др. Применение специализированного программного обеспечения делает возможным

как анализировать вероятные причины преждевременного износа футеровки, так и обосновывать выбор качества огнеупоров для футеровки тепловых агрегатов, модификаторов шлака или непосредственно шлаковых режимов, оптимальных с точки зрения решения металлургических задач и снижения удельного расхода

огнеупоров. Возможности моделирования могут быть использованы также для решения комплексных задач, связанных с чистотой стали по неметаллическим включениям как в процессе раскисления, так и в ходе последующего взаимодействия расплава и включений с футеровкой и шлаками.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СУШКИ И РАЗОГРЕВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ СОРТОВОЙ МНЛЗ ККЦ-2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК»

(✉)

E-mail: denis.krutikov@weerulin.de

© И. В. Лобанова¹, А. В. Календа¹, А. В. Амелин¹, д-р. Р. Фехнер², У. Голла², Д. В. Крутиков² (✉), д-р. П. Вольф², К. Бельмаз², А. А. Гончаров³¹ АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк, Россия² Компания «Weerulin-Corwintec», г. Мюльхайм-на-Руре, Германия³ ООО «Энерготехсинтез», г. Красногорск Московской обл., Россия

Компания «Weerulin» производит с 1968 г. огнеупорные изделия и массы на основном предприятии в г. Мюльхайм-на-Руре. В 2015 г. было создано СП «Weerulin-Corwintec». Накопленный многолетний опыт позволяет решать сложные технические задачи, улучшать качество продукции и совместно с партнерами вести взаимовыгодное сотрудничество.

Для обеспечения высокой оборачиваемости, стойкости и теплоизоляционных свойств футеровка промежуточных ковшей выполняется из нескольких слоев огнеупорного материала. Согласно одной из утвержденных схем футеровки в ЕВРАЗ ЗСМК футеровка промежуточных ковшей состоит из теплоизоляционного слоя — теплоизоляционной массы FORISOV, арматурного слоя — саморастекающегося высокоглиноземистого бетона FORZreasyflow и рабочего слоя — торкрет-массы периклазо-оливинового состава FORRALZFB. Следует отметить, что использование торкрет-масс периклазо-оливинового состава предусматривает смешивание сухой торкрет-массы с необходимым количеством воды.

При мокром способе напыления торкрет-массы в ЕВРАЗ-ЗСМК применяется технологическая операция сушки футеровки на воздухе, затем на стенде сушки до температуры около 325 °С и непосредственно перед разливкой стали, разогрев футеровки на стенде до температуры 1100 °С. Технология торкретирования, сушки и разогрева футеровки промежуточного ковша перед подачей на стенд разливки оказывает большое влияние на процесс удаления остаточной влажности.

Несоблюдение этой технологии, а также несовершенство конструкции промежуточных ковшей и эксплуатации огнеупорных материалов могут привести к скапливанию влаги в футеровке промежуточного ковша и интенсивному выделению воды. При пуске новой МНЛЗ необходимо было подтвердить эффективность графиков сушки-разогрева. Неполное удаление влаги приводит к ее накоплению, что может впоследствии быть причиной «вскипания» плавки и прерывания серии разливки.

Цель данной работы — исследование оптимального температурного режима разогрева промежуточных ковшей МНЛЗ ЕВРАЗ ЗСМК перед разливкой и разработка рекомендаций по улучшению процесса подготовки промежуточных ковшей. Подготовку промежуточных ковшей осуществляли в соответствии с действующей технологической инструкцией. Для исследования температурного режима были выделены два промежуточных ковша. Температуру измеряли с помощью лазерного термометра на поверхности торкрет-слоя после торкретирования и с помощью цифрового 12-канального измерительного прибора модели PCE-T 1200 с использованием NiCr–Ni термопар с температурным диапазоном измерений от –220 до +1150 °С. Термопары были установлены в различных зонах футеровки в соответствии с утвержденной схемой; основные точки измерения были выбраны непосредственно на арматурном и в рабочем слое торкрет-массы.

На основе полученных данных были построены графические зависимости температуры в контрольных точках футеровки от времени разогрева. Определена продолжительность процесса испарения остаточной влаги из футеровки промежуточного ковша в процессе разогрева. Специалистами компаний «Weerulin-Corwintec», «Энерготехсинтез», а также ЗСМК были разработаны рекомендации по оптимизации процесса торкретирования промежуточных ковшей, выбору оптимальной температуры арматурного слоя футеровки перед торкретированием, внесению изменений в конструкцию брони промежуточного ковша и внедрению процесса профилактической сушки арматурного слоя футеровки 1 раз в квартал по разработанному графику. На основании полученных результатов на ЗСМК были внесены изменения в технологическую инструкцию, касающиеся режимов сушки и разогрева, а также добавлена операция профилактической сушки арматурного слоя футеровки промежуточных ковшей. Внесенные изменения в режимы сушки и разогрева позволили исключить накопление остаточной влаги в футеровке промежуточных ковшей.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ПРОМЫШЛЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВЫСОКОНАГРУЖЕННЫХ
ТЕРМОИЗНОСОСТОЙКИХ РАБОЧИХ ОРГАНОВ ТУРБОМАШИН**(✉)
E-mail: davidovtrans@yandex.ru© Д. Т. Н. **В. Н. Макаров**¹, К. Т. Н. **В. В. Макаров**², **И. А. Волежанин**³, **В. А. Чуркин**¹ (✉)¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия² ООО «Вентиляция Экология Безопасность», г. Екатеринбург, Россия³ ООО СКБ «Мысль», г. Екатеринбург, Россия

На предприятиях строительной индустрии, производства цемента и огнеупорных материалов широко используются турбомашины как в основном, так и во вспомогательных технологических процессах. Улучшение качества продукции стройиндустрии, снижение издержек производства, повышение его эффективности в значительной степени определяются соответствием функциональных и физико-механических свойств материалов, из которых изготавливают рабочие органы турбомашин, требованиям технологических процессов.

Композиционные материалы, футеровка из композиционных материалов, композитные покрытия и ремонтные составы — важная составляющая в технологии производства турбомашин с заданными функциональными и физико-механическими свойствами их рабочих органов. Применение композиционных материалов способствует существенному росту аэродинамической нагруженности турбомашин, позволяя повысить скорость вращения рабочих органов до 220–250 м/с, снизив тем самым их габариты.

Выполнена комплексная работа по исследованию, проектированию, изготовлению и испытаниям рабочих лопаток осевых вентиляторов и колес радиального типа из композиционных материалов. Расчет напряженно-деформированного состояния рабочей лопасти осевого вентилятора диаметром 2,4 м, выполненный с использованием программы APM Structure 3D, показал, что уровень численных значений напряжений ни в одном расчетном случае не превысил допускаемых значений, а запас прочности превысил 200 % — для самого критичного случая нагружения лопаток. При этом рассчитывали различные варианты изготовления лопаток: обычный, усиленный и облегченный (пустотелый). В соответствии с этими вариантами была разработана технология изготовления лопаток, включающая вариант как ручного ламинирования при единичном или мелкосерийном производстве, так и массового производства методом прессования. Прове-

дены испытания лопаток на термостойкость, электро- и искробезопасность, а также прочностные испытания композита с различным типом армирующего материала (рогожа, стеклоткань, стекломат, ровинг) на соответствие требуемым критериям прочности. Изготовленные лопатки для разных типов вентиляторов испытывали на разрывном стенде, имитирующем действие центробежных нагрузок при вращении ротора турбомашины. Испытания подтвердили результаты расчетов и показали высокую прочность лопаток, многократно превышающую требуемые прочностные характеристики для реальных условий эксплуатации.

Отдельная тема исследований — внедрение рабочих колес центробежных вентиляторов из специальных композиционных материалов для работы с агрессивными рабочими средами. Разработана конструкция, проведены сертификационные, в том числе аэродинамические, испытания центробежного вентилятора, полностью выполненного из композитов, включая рабочее колесо, корпус, раму. Отпадает необходимость в электрозащите конструкции вентилятора, поскольку материал обладает необходимой диэлектрической прочностью и защищает от несанкционированного перехода напряжения на конструкцию. Среди достоинств конструкции следует отметить также снижение массы вентилятора, отсутствие искрообразования в паре рабочее колесо – корпус вентилятора, эргономичность, коррозионную стойкость и хорошую ремонтпригодность.

Перспективно широкое внедрение вентиляторов из специальных композиционных материалов на предприятиях строительной индустрии взамен нержавеющей, алюминиевых, титановых, биметаллических, традиционно применяемых для работы с агрессивными газами и смесями. В целом эффект внедрения рабочих органов турбомашин из композиционных материалов на предприятии по производству базальтобетонных изделий снижает себестоимость производства на 15 %.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

**ОКСИДНО-УГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ — ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ
МОДЕЛЬ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ**(✉)
E-mail: pva-vostio@bk.ru© Д. Г.-М. Н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), Д. Т. Н. **О. Ю. Шешуков**¹, Д. Т. Н. **Ф. Л. Капустин**¹,К. Т. Н. **А. В. Яговцев**², К. Т. Н. **К. Г. Земляной**¹¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия² ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

Многолетний сравнительный анализ различных фазовых и структурных превращений минерального вещества в углеродсодержащих огнеупорах (УСО), с одной стороны, и в рудно-восстановительных и других печах — с другой, показал принципиальную аналогию многих физико-химических процессов, протекающих в футеровке и пирометаллургических агрегатах (ПМА). Ана-

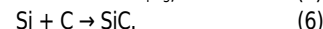
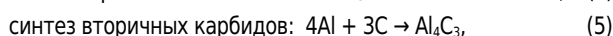
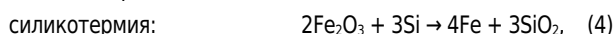
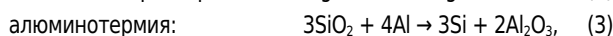
логии обусловлены определенным совпадением функциональной сущности компонентов шихты ПМА (руда и другие сырьевые материалы, восстановитель, флюс, добавки) и УСО (оксидный материал, восстановитель в виде углерода, металла или сплава, добавки), близкими температурными условиями, составом внутренней газовой среды (низкое парциальное давление кислорода),

термодинамикой и кинетикой некоторых процессов во всех агрегатных состояниях веществ.

При службе в сталеплавильных агрегатах в УСО формируется специфическая зональность, которая имеет окислительно-восстановительный генезис с формированием зон восстановления и окисления. В зоне восстановления УСО выявлен ряд процессов, детально изученных в плавильных агрегатах с восстановительной средой: прямое — твердым углеродом и косвенное — газообразным СО карботермическое восстановление металлов из оксидов и силикатов, металлотермическое восстановление компонентов шихты антиоксидантами (алюминий, кремний, сплавы Al, Mg, Si и др.). В результате интенсивного внутреннего карботермического и металлотермического восстановления внутри каждого УСО происходят: частичное превращение огнеупорных оксидов в металлическую фазу, например $\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg} + \text{CO}$; образование низших оксидов $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$; синтез вторичных карбидов, оксикарбидов, нитридов и оксинитридов ($\beta\text{-SiC}$, TiC , Al_4C_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ и др.) и газофазный износ футеровки вследствие испарения огнеупорных соединений и окисления углерода. Безусловно, внутренние окислительно-восстановительные реакции усиливаются внешним массообменом футеровки с реагентами ПМА, что приводит к резкому снижению стойкости и в конечном итоге ее полному износу. Собственные легкоплавкие примеси в сочетании с продуктами окисления антиоксидантов (особенно SiO_2) и привнесенными из плавильного пространства реагентами в окисленной (обезуглероженной) зоне являются своеобразными флюсами, интенсифицирующими износ футеровки. Таким образом, в УСО, как и во многих ПМА, содержатся равнозначные функциональные компоненты: исходный высокоогнеупорный материал (руда), восстановители (углерод, металлы, сплавы),

флюсы (CaO , CaF_2 и др.) и происходят в них аналогичные по своей физико-химической природе окислительно-восстановительные реакции.

В качестве типичного примера установленных аналогий приведем процессы при службе алюмопериклазоуглеродистых (АПУ) изделий в футеровке агрегатов ковш-печь. В АПУ-изделиях, содержащих в виде свободных элементов углерод, алюминий и кремний, протекают следующие главные фазовые превращения ($>1600^\circ\text{C}$):



Аналогичные процессы осуществляются в сталеплавильных агрегатах и ферросплавных печах, например при выплавке углеродистого и низкоуглеродистого феррохрома способом карботермии и алюминотермии соответственно.

Следовательно, каждый оксидноуглеродистый огнеупор является в определенной степени физико-химической моделью металлургического агрегата с восстановительной средой. Реакции (1)–(6) оказывают негативное влияние на износоустойчивость футеровки. В то же время эти реакции способствуют повышению эффективности работы и производительности плавильных печей. Модельная концепция сравниваемых объектов позволяет использовать их общие фазово-структурные, термодинамические, кинетические и другие теоретические положения для диагностики причин, определения механизма разрушения футеровки в службе и создания новых высокоизносоустойчивых огнеупоров.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: pva-vostio@bk.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), к. т. н. **А. В. Яговцев**²¹ ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия² ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

В современных условиях для устойчивого развития каждого огнеупорного предприятия необходимо учитывать следующие базовые факторы: а — геохимические (доступность сырья в литосфере, гидросфере и атмосфере); б — термоэнергетические (относительная износоустойчивость с позиций термодинамики, кристаллохимии и теплофизики минерала и (или) соединения); в — технологические (наличие эффективного способа переработки сырья); г — экономические (соотношение: показателей себестоимости, цены и качества продукции); д — экологические (воздействие на здоровье человека в частности и на биосферу в целом).

В России 2017 г. объявлен годом экологии. В связи с этим рассмотрены некоторые экологические проблемы огнеупорного производства. Современное состояние и тенденции развития технологии огнеупоров существенно влияют на экологию как при производстве у изготовителя, так и у потребителя огнеупорной продукции. Это

обусловлено значительным увеличением неформованных и безобжиговых видов продукции с использованием многочисленных органических связующих, содержащих в различной концентрации соединения, относящиеся к веществам повышенной экологической опасности (например, бенз(а)пирен, фенол, формальдегид, фурфуроловый спирт и др. согласно ГОСТ 12.1.005. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны). Эти токсичные органические соединения оказывают аллергенное воздействие, а наиболее опасное вещество — бенз(а)пирен является канцерогеном. Для оздоровления рабочей зоны изготовителя и потребителя необходима термообработка оксидно-углеродистых изделий при температурах коксования органического связующего с дожиганием выделяющихся токсичных паров и газов. Особенно много бенз(а)пирена содержится в каменноугольных смолах и пеках, ранее широко применяемых при изготовлении желеобразных и леточных масс в доменном производстве. В на-

стоящее время каменноугольный пек заменяют другими, менее экологически вредными углеродистыми связующими, например продуктом Carbores (производитель фирма «Rueters-Gruppe», Германия), в котором содержание бенз(а)пирена менее 500 ppm. Наибольшее негативное воздействие на экологическую ситуацию в производстве оказывают дисперсные пыли и органические вещества, обладающие аллергенными, фиброгенными и особенно канцерогенными свойствами.

Среди неорганических сырьевых материалов явно преобладают наименее опасные минералы, относящиеся к четвертому классу опасности: корунд, глинозем, графит, периклаз, шпинель, карбид кремния, боксит, бадделит, рутил и др. Большая часть огнеупорных минералов, содержащих кварц или другие модификации кремнезема (тридимит, кристобалит, кварцевое стекло), а также оксид хрома Cr_2O_3 и все кремнеземистые породы (кварцит, опока, трепел, диатомит) и шамот, входят в список вредных аэрозолей (пыль) третьего класса с предельно допустимой концентрацией (ПДК) от 1 до 10 мг/м³ в воздухе рабочей зоны. Тонкодисперсная пыль минеральных веществ третьего и четвертого классов опасности при длительном вдыхании вызывает пневмокониозы (сили-

коз, асбестоз, антракоз и т. п.). В современном огнеупорном производстве началось применение ультрадисперсных (наноразмерных) порошков и сухих огнеупорных смесей, что ухудшает экологию как у изготовителя, так и у потребителя неформованных огнеупоров. В этом случае требуется компромиссное техническое решение: максимальная аспирация при минимальном пылеуносе.

В последние годы особое внимание уделяется производству биорастворимого огнеупорного волокна и теплоизоляционных изделий на его основе. Выпускаемое ранее в больших объемах биостойкое муллитокремнеземистое волокно в странах Западной Европы заменяется биорастворимым с нулевым канцерогенным воздействием. Жесткие экологические требования к огнеупорам предъявляют потребители. Например, резкое снижение спроса на периклазохромитовые изделия произошло у цементников в связи с наличием в них канцерогенного шестивалентного хрома.

Экологическая безопасность производства и потребления огнеупоров в настоящее время имеет важное значение в условиях острой конкуренции на рынке огнеупоров, предопределяет состав, ассортимент сырья и «чистую» технологию производства огнеупорной продукции.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

(✉)
E-mail: de7482@mail.ru

© Д. т. н. **Б. Н. Сатбаев**, д. т. н. **А. И. Кокетаев**, Э. О. **Аймбетова** (✉), **Н. Т. Шалабаев**,
С. Б. Сатбаев

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

По данным Агентства РК по статистике, в нашей стране в 2015 г. из 74679,5 тыс. т образованных опасных отходов переработано и вторично использовано всего 5456,1 тыс. т, т. е. 7,3 % отходов, в 2014 г. — 2,8 %, в целом за последние 5 лет — не более 4,6 %, т. е. связанные с отходами экологические проблемы не решаются. Разработка и внедрение ресурсо- и энергосберегающих экологически чистых инновационных технологий, обеспечивающих совершенствование производства композиционных материалов на базе отходов металлургических производств, одновременно приводят к снижению себестоимости готового товарного продукта, решают проблемы утилизации применяемых отходов и являются одной из основных задач исследования.

Применение отходов металлургической промышленности в производстве химически стойких и огнеупорных материалов стало возможным благодаря созданию многокомпонентных составов, в том числе и керамических масс, в частности за счет введения добавок, регулирующих свойства формовочных смесей и готовой продукции, а также изменения технологии подготовки сырья.

Основу (75 %) получаемой огнеупорной массы составляют наполнители, являющиеся техногенными отходами металлургической промышленности, электрокорунд, являющийся отходом электрометаллургического производства ниобия, шлаки феррохрома и производства ферросилиция, шлаки электротермофосфорные гранулированные. При введении компонентов смеси в определенных соотношениях и соответствующем фракционном составе обеспе-

чиваются условия более плотного заполнения пространства между частицами смеси и получения однородной пластичной массы за счет добавки местной огнеупорной глины. За счет специально подобранного оптимального фракционного состава обеспечиваются полное протекание процесса самоспекания и оптимальное заполнение пространства между компонентами смеси, способствуя тем самым получению термостойкого, плотного и прочного материала. Увеличение размеров гранул более 1 мм приводит к возрастанию пористости массы и, соответственно, разрушению в агрессивных средах.

Формирование структуры огнеупора происходит с появлением соответствующих расплавов, образуя высокоплотные и высокопрочные соединения, приводящие к цементации, уплотнению и омоноличиванию частиц шлаков, и, следовательно, образуя более прочный конгломерат с повышенной химической стойкостью и механической прочностью, огнеупорностью до 2000 °С. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокие химическая стойкость (до 98 %), огнеупорность (≤ 2000 °С), низкое водопоглощение (до 5 %), предел прочности при сжатии (163–170 МПа), при изгибе (22–24 МПа), термостойкость 1300 °С – вода (5–25 °С) до появления трещин 17–19, до разрушения 22–23 теплосмены. Разработанные новые составы химически стойких и огнеупорных материалов имеют спрос на ряде металлургических и химических предприятий Казахстана. Немаловажно и то, что попутно утилизируются отходы этих предприятий.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ТЕХНОЛОГИЯ SLAG SPLASHING — РАДИКАЛЬНЫЙ ПУТЬ ЭКОНОМИИ ДОРОГОСТОЯЩИХ ОГНЕУПОРОВ ФУТЕРОВКИ КИСЛОРОДНЫХ КОНВЕРТЕРОВ

(✉)

E-mail: victoriano090691@gmail.com

© **В. О. Синельников** (✉), д. т. н. **Д. Калиш**

«AGH» Научно-технический университет, кафедра формовочных материалов, технологий формы и литья цветных металлов, г. Краков, Польша

Ликвидация загрязняющих производств, борьба с отходами и выбросами в окружающую среду — эти меры оздоровления окружающей среды предусмотрены Киотским протоколом. Повышение требований и ужесточение законов, касающихся экологии, а также металлургического оборудования, в том числе кислородных конвертеров, и технологии выплавки стали, привели к тому, что производители стали ищут конструктивные решения и принимают меры по совершенствованию уже существующих технологий, снижая тем самым конечную стоимость выплавки стали. Одно из таких решений — технология разбрызгивания остаточного шлака сверхзвуковыми одно- и двухфазными струями, мощность которых достигает 4 МВт. При этом в кислородный конвертер опускают водоохлаждаемую фурму, через которую подают азот, и продувают конечный шлак. Длительность этого процесса 2–3 мин. Однако, как показали расчеты, намного эффективней использовать не штатную водоохлаждаемую фурму, конструкция которой значительно сложнее, а газоохлаждаемую. При этом фурма превращается в так называемый теплообменник, нагревая при этом поток азота или газовзвеси, что, в свою очередь существенно повысит скорость потока газа и, что более важно, приведет к возрастанию кинетической энергии истекающих струй в полость конвертера в 3,5 раза.

Зачастую футеровка кислородных конвертеров состоит из смолодоломитовых огнеупоров (35–50 % MgO, 45–60 % CaO) из недорогого природного сырья — доломита, смолодоломитомagneзитовых (50–85 % MgO, 10–45 % CaO) из доломита с добавкой более дорогого магнезита и реже смолмагнезитовых (>85 % MgO) из дорогостоящего магнезита.

Некоторые исследователи отмечают положительный эффект при использовании газопорошковой раздувки шлака. При этом в фурму подают смесь азота и магнийсодержащих веществ (реже измельченные до определенного диаметра раздробленные части старой футеровки), что позволяет значительно улучшить химическое сродство между футеровкой и специально подготовленным шлаком.

Одной из главных проблем при раздувке шлака в кислородном конвертере является вязкость шлака. Известно, что эффективность формирования шлакового гарнисажа и его толщина строго зависят от ряда условий, одним из которых является снижение вязкости. Многие металлургические предприятия, использующие раздувку шлака, просто закрывают глаза на вязкость перед разбрызгиванием, что не удивительно: ведь вязкость шлака описывается сложной функцией, учитывающей его состав, температуру и парциальное давление кислорода в системе. Обычно шлаки содержат 4–5 основных компонентов, которые оказывают комплексное воздействие на вязкость, поэтому определение вязкости такого многокомпонентного вещества, как шлак, является сложной задачей. Имеется несколько моделей расчета вязкости конвертерных шлаков, описано моделирование, позволяющее определить динамическую вязкость в зависимости от химического состава и температуры шлака.

Следует отметить, что это далеко не все проблемы раздувки шлака. Освоение этой технологии затянулось на долгие годы; при этом остается еще ряд вопросов, для разрешения которых приходится сталкиваться с рядом физических параметров и воздействий.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

РАЗВИТИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗОНЫ СПЕКАНИЯ ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ

(✉)

E-mail: jszczerb@agh.edu.pl

© **Я. Щерба** (✉), **Э. Снежек**

«AGH» Научно-технический университет, г. Краков, Польша

В последнее время большая часть рынка формованных огнеупоров представлена магнезиальными изделиями и их модификациями (содержащими преимущественно MgO). В течение последних десятилетий продолжалось развитие магнезиальных материалов для футеровки высокотемпературных зон цементных вращающихся печей. Это было связано с изменениями в технологии производства цемента, введением новых технических решений, заменой традиционного топлива на альтернативное, а также с экологическими проблемами. Развитие огнеупорных материалов, применяемых в футеровке зоны спекания цементных вращающихся печей, сильно зависит от динамики изменений, происходящих в цементном производстве.

Модифицированные магнезиальные огнеупоры широко используются в различных областях. В цементном производстве условия службы огнеупоров в высокотемпературных зонах печей особенно тяжелые, в результате чего возникает преждевременный износ огнеупоров из-за высокотемпера-

турной химической коррозии на границе между футеровкой, шихтой и атмосферой рабочей зоны. Кроме того, футеровка может истираться движущейся шихтой. Износ огнеупоров футеровки далее усугубляется механической нагрузкой и агрессивными составляющими альтернативных видов топлива, включая частицы тяжелых металлов. Следовательно, необходим непрерывный поиск новых решений для достижения оптимального срока службы футеровки.

За последние 100 лет огнеупоры для футеровки зон спекания вращающихся печей для производства цементного клинкера являются предметом постоянного изменения и модифицирования. Первые магнезиальные огнеупорные материалы были использованы в 1950-х годах, и их разные модификации используются до сих пор. В настоящей работе описаны наиболее важные стадии развития огнеупорных материалов, используемых в зоне спекания вращающихся печей для производства цементного клинкера. Описание начинается с алюмосиликатных и высокоглиноземистых

огнеупоров, далее следуют магнезиальные, магнезиально-хромистые, магнезиальношпинельные и магнезиальноциркониевые огнеупорные материалы. Представлены также текущая ситуация и будущие перспективы отрасли.

Работа выполнена при поддержке уставных фондов 11.11.160.617 факультета материаловедения и керамики Научно-технического университета в Кракове, Польша.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УТИЛИЗАЦИЯ ВСКРЫШНЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД БАЙНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(✉)
E-mail: htko@yandex.ru

© Д. т. н. **И. Д. Кашеев**, **А. Э. Глызина**, **Е. В. Шахова**, **Е. В. Кушкина**, К. т. н. **И. А. Павлова** (✉)
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Рассмотрена возможность получения искусственных пористых заполнителей на основе вскрышных пород огнеупорных глин Байновского месторождения (г. Сухой Лог Свердловской обл.). Вскрышные породы Байновского месторождения не используют в производстве. Установлено, что вскрышные глинистые породы Байновского месторождения относятся к кислому сырью с высоким содержанием красящих оксидов. Содержание оксидов, мас. %: SiO₂ 65,84, Al₂O₃ 10,64, Fe₂O₃ 6,46, RO 6,45, R₂O 3,09; Δ_{т.прк} 6,18. По данным рентгенофазового и дифференциально-термического анализов установлено, что глина преимущественно сложена на монтмориллонитом, кварцевым песком и доломитом.

Вскрышные глинистые породы пригодны для получения искусственных пористых заполнителей. Глина относится к слабовспучиваемому глинистому сырью ($K_{всп} < 2,5$). При введении органических добавок (например, отработанного технического масла) $K_{всп}$ возрастает до

3,3, при этом температура вспучивания составляет 1200 °С. Введение других органических веществ (керосина в количестве ~0,5 %) приводит к снижению плотности гранул от 0,82 до 0,61 и 0,57 г/см³ соответственно. Более эффективному вспучиванию способствует введение технического масла в сравнении с керосином.

Так, при введении 0,2 % технического масла можно получить пористые заполнители со средней плотностью $\rho_{ср} = 0,80$ г/см³, прочностью 4,2 МПа (марка П150) и насыпной плотностью 490 кг/м³ (марка 500). При увеличении содержания технического масла до 0,5 % получают пористые заполнители со средней плотностью 0,57 г/см³, прочностью 1,1 МПа (марка П150) и насыпной плотностью 490 кг/м³ (марка 500). По результатам проведенных исследований разработана технология производства пористых заполнителей на основе вскрышных глинистых пород Байновского месторождения.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

(✉)
E-mail: pva-vostio@bk.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), **В. Н. Мерзляков**², **В. В. Кочетков**², **Е. В. Панов**³

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

² ООО «Цеолит», г. Магнитогорск, Россия

³ ООО «ОгнеупорПромГрупп», г. Магнитогорск, Россия

Плавнелитые бадделеитокорундовые огнеупоры в настоящее время наиболее широко используются в ответственных участках кладки стекловаренных печей. В России ассортимент коррозионно-стойких изделий системы Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ представлен марками бакор-33, бакор-37 и бакор-41, в которых особенно дефицитным и ценным компонентом является диоксид циркония.

На одну тонну бакоровых изделий расходуется 0,52–0,55 т цирконового концентрата, 0,50–0,53 т глинозема, 0,07–0,18 т диоксида циркония. Поэтому производство бакоровых огнеупоров требует значительного объема качественных природных и синтетических сырьевых материалов, получаемых по сложным технологическим схемам. В то же время ежегодно на отечественных стекольных заводах после ремонта стекловаренных печей накапливаются большие запасы отработанных бакоровых огнеупоров, переработка которых может существенно пополнить минерально-сырьевую базу производства бакоровых изделий.

В ООО «Цеолит» совместно с ООО «ОгнеупорПромГрупп» разработана безотходная технология обогащения бакорового лома, включающая двухстадийную переработку

техногенного сырья механическим и химическим способами. Выбор способов переработки вторичного сырья сделан на основании результатов определения его реального вещественного состава. Усредненный химический состав лома, мас. %: ZrO₂ 30–40, SiO₂ 15–18, (CaO + MgO + Na₂O + K₂O) 2,2–2,6, FeO 0,20, Al₂O₃ 50–58. Минеральный состав представлен в основном корундом и бадделеитом (ZrO₂ моноклинной системы), вторичным (новообразованным в процессе службы) цирконом ZrSiO₄ (в сумме 70–75 %) и силикатной стеклофазой (25–30 %). В стеклофазе сконцентрированы практически все примеси, что предопределяет ее легкоплавкость, в частности переход в жидкоподвижное состояние при 1160–1240 °С. В отличие от высокоогнеупорных минералов системы Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ стеклофаза обладает низкой твердостью, повышенными хрупкостью и размолоспособностью, а также растворимостью в неорганических кислотах.

Экспериментальным изучением установлена возможность частичного обогащения бакорового лома уже после дробления и классификации в крупных и средних фракциях материала (первая стадия обогащения). На второй стадии переработки дробленое сырье подвергали химической об-

работке раствором фтористоводородной кислоты оптимальной концентрации. В результате двухстадийного обогащения удалось уменьшить содержание легкоплавкого стекла примерно в 2 раза и получить концентрат, содержащий 66,1 мас. % ($ZrO_2 + HfO_2$) следующего минерального состава, мас. %: (бадделеит + циркон) 81,1, корунд 3,2, силикатное стекло 14,6, муллит 0,8; рутил 0,3. После выщелачивания стеклофазы отработанный кислый раствор, содержащий ионы Na, K, Ca, Mg, Al, Si, F, подвергли полной нейтрализации гашеной известью. В результате нейтрализации получен осадок (кек)

следующего химического состава (после сушки), мас. %: CaO 37,8, SiO_2 20,3, Al_2O_3 6,6, Na_2O 3,2, F_2 8,8, $\Delta m_{прк}$ 23,1. После прокаливания при невысокой температуре вещественный состав осадка (клинкер) аналогичен известным маркам шлакообразующих смесей, используемых в сталеразливочном тракте МНЛЗ. Таким образом, установлена принципиальная возможность промышленной реализации двухстадийной безотходной технологии переработки цирконийсодержащего огнеупорного лома с получением обогащенного бакора и шлакообразующей смеси.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СВОЙСТВА АНДАЛУЗИТО- И МУЛЛИТОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(✉)

E-mail: alex.bpbkov@imerys.com

© Д. Фрулли (✉)

Компания «Imerys Refractory Minerals», г. Париж, Франция

Андалузит- и муллитосодержащие минералы широко представлены в современной огнеупорной отрасли. Эти материалы позиционируются как заменители бокситов в рецептурах формованных и неформованных огнеупоров. В частности, андалузит и синтетический муллит признаны наиболее подходящими для применения в огнеупорах, подвергающихся термоциклическим нагрузкам и ползучести при высоких температурах. Кроме того, поскольку эти материалы обладают низкой теплопроводностью, футеровка из них обеспечивает низкие тепловые потери.

В докладе приведены наиболее примечательные случаи использования андалузита и синтетического муллита с опи-

санием критериев, определяющих выбор таких материалов.

Представлены исследования, проведенные в отношении представительного числа марок андалузита и синтетического муллита с различным содержанием примесей и вариациями минерального и химического составов. Эти характеристики, а также плотность, определяют поведение формованных и неформованных огнеупоров в условиях температурных нагрузок и некоторых других агрессивных воздействий. В докладе объясняется, каким образом степень очистки от примесей выгодно отличает андалузит и синтетический муллит от других глиноземистых материалов, доступных на рынке.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ОГНЕУПОРНЫЙ БЕТОН В ФУТЕРОВКЕ ПАТРУБКОВ РН-ВАКУУМАТОРОВ

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. т. н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), к. т. н. Д. Е. Денисов²

¹ ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

² ООО «Алитер-Акси», Санкт-Петербург, Россия

Бетонная футеровка наружной части патрубков вакууматора подвержена воздействию ряда факторов, способствующих досрочному прекращению эксплуатации циркуляционных (РН) и порционных (ДН) вакууматоров. Температура металла в сталеразливочном ковше в период вакуумирования 1570–1650 °С, длительность обработки металла 15–25 мин, основность шлака в сталеразливочном ковше 1,5–3,5, промежуток между циклами погружения патрубков в металл и пребыванием на воздухе несколько часов, наружный диаметр патрубка 1200–1500 мм, толщина слоя бетона 100–120 мм. Число операций вакуумирования в период эксплуатации патрубков 100–180 циклов (за рубежом до 200–300 циклов). Процесс разрушения бетонной футеровки складывается из комплекса термохимического воздействия: шлак взаимодействует с огнеупорным материалом, футеровка подвергается термическому удару в период каждого цикла (1570–1650 °С) – (600–800 °С) – (1570–1650 °С), одновременно бетон подвергается воздействию термического напряжения из-за различия ТКЛР бетона и металла, из которого изготовлен корпус патрубка, выполняющий роль сердечника.

На основании анализа условий эксплуатации, характера износа бетонной футеровки, комплекса лаборатор-

ных исследований, сравнительных испытаний, в том числе в реальных условиях службы в вакууматорах, разработан бетон марки DALCAST AL90. Разработаны составы матрицы и огнеупорного наполнителя, включающие табулярный глинозем, белый плавный корунд, спеченную шпинель, высокоглиноземистый цемент, реактивный глинозем, микрокремнезем и другие компоненты. Состав сухой смеси, из которой изготавливается бетон корундошпинельного состава, оптимизирован для формирования структуры, обеспечивающей баланс термостойкости, коррозионной стойкости, стойкости к пропитке компонентами шлака, объемопостоянства в сочетании с проницаемостью, позволяющей удалить влагу из бетона в процессе сушки в приемлемые сроки. Стойкость и удельный расход бетона марки DALCAST AL90 на 1 т вакуумируемого металла практически равны стойкости и расходу импортного бетона, используемого при выполнении бетонной футеровки и горячего ремонта патрубка в период эксплуатации.

Применение разработанного корундошпинельного бетона в наружной части футеровки патрубка вакууматора на ряде металлургических предприятий позволило отказаться от использования импортного материала.

ШПИНЕЛЬНОПЕРИКЛАЗОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРЕЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), М. А. Ерошин², О. Н. Пицик², О. А. Марясева²¹ ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

В настоящее время для футеровки сталеразливочных ковшей используют высокоглиноземистые или углеродсодержащие формованные огнеупоры, корундошпинельные или корундопериклазовые низкоцементные огнеупорные бетоны. Отрицательными моментами применения высокоглиноземистых огнеупоров являются сниженная устойчивость к коррозии и, как результат, низкая стойкость футеровки, а также вероятность загрязнения металла неметаллическими включениями. Оксидоуглеродистые огнеупоры обладают достаточными устойчивостью к коррозии и термостойкостью, но характеризуются высокой теплопроводностью, что приводит к высоким теплотериям через футеровку. В ряде случаев фиксируется растворение углерода огнеупора в металле при производстве стали специального назначения (низкоуглеродистой или легированной). Таким образом, обозначилась потребность в разработке новых безуглеродистых коррозионно-устойчивых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей, обладающих при этом сниженной теплопроводностью.

Специалистами Группы Магнезит разработана оригинальная технология магнезиальношпинелидных огнеупоров с высокой массовой долей Al_2O_3 . Вещественный состав огнеупоров включает высокотемпературные компоненты и добавки, формирующие в обжиге коррозионно-устойчивую матрицу. Новому

виду продукции присвоена марка ШПК. Огнеупоры характеризуются высокими качественными показателями: пределом прочности при сжатии около 64 МПа, термостойкостью 11–12 водяных теплосмен, температурой начала размягчения (ГОСТ 4070–2014) выше 1690 °С и теплопроводностью 2,6 Вт/(м·К) при средней температуре 1000 °С. Исследование микроструктуры разработанных огнеупоров выявило наличие защитных пленок высокотемпературных фаз в матрице, обеспечивающих активное противодействие химическому воздействию расплава на футеровку. Изделия характеризуются плотноспеченной микроструктурой с повышенным содержанием закрытых, изолированных и малой долей открытых сообщающихся пор.

Проведены тестовые испытания огнеупоров марки ШПК на устойчивость к воздействию высокоосновного шлака с АКЭС (предприятие ООО БВК) тигельным методом. Химический состав шлака, мас. %: Al_2O_3 19,9, SiO_2 12,2, CaO 57, MgO 4,4, Fe_2O_3 1,60; MnO 0,12, Cr_2O_3 1,95, K_2O и Na_2O 0,64, F 1,60 и S 0,48. По результатам теста, проведенного тигельным методом, зафиксировано минимальное проникновение вторичных компонентов шлака по открытому поровому пространству без коррозионного разъедания образца. В ближайшее время планируются испытания разработанных огнеупоров в футеровке сталеразливочного ковша в производстве низкоуглеродистой стали.

ПЛИТЫ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛЬНОГО СОСТАВА ДЛЯ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ СТАЛЕРЕЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), М. Ю. Турчин², М. А. Ерошин², А. А. Бессольников³, О. Н. Пицик², Е. А. Киселева²¹ ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия³ ООО «Группа Магнезит», г. Нижний Тагил, Россия

Огнеупорные плиты, применяемые в шиберных затворах сталеразливочных ковшей, должны обладать повышенной механической прочностью, низкой пористостью и высокой температурой начала размягчения под нагрузкой, определяемой низким содержанием легкоплавких фаз. Потребность в новых видах огнеупоров для шиберных затворов, способных конкурировать с импортной продукцией, обусловила разработку цельнокерамических плит периклазошпинельного состава, характеризующихся, помимо основных показателей, повышенной термостойкостью.

На Саткинской производственной площадке Группы Магнезит освоено производство обожженных крупноформатных моноплит марки ППШ-90 в качестве

альтернативы импортным, работающим в трехплитном поворотном затворе на промежуточных ковшах конвертерного производства ММК. Разработанный на основе высокочистых компонентов состав огнеупора обеспечил коррозионную стойкость моноплит, минимальный износ контактной поверхности и сталевапускных каналов. Проходы металла между плитами при эксплуатации затвора не зафиксированы. Продукция успешно конкурирует со смолопропитанными периклазошпинельными плитами производства компаний «Corwintec» и «Duferco SA». Плиты марки ППШ-90 обеспечили требуемую эксплуатационную надежность — стойкость изделий сопоставима со стойкостью импортных изделий.

Внедрение технологии производства периклазошпинельных огнеупоров для шиберных затворов в настоящее время продолжено и для шиберных затворов сталеразливочных ковшей. Это позволит повысить надежность плит в эксплуатации. Новые периклазошпинельные моноплиты взамен бикерамических повысят надежность эксплуатации шиберных затворов на сталеразливочных ковшах. Плиты изготавливаются на основе высококачественного плавного периклаза и алюмосодержащего компонента и проходят стадию высокотемпературного обжига ($T_{\text{макс}}$ 1700 °C), после чего пропитывают импрегнатом. Показатели качества

пропитанных плит марки ППШ-90 (массовая доля MgO 93,5–94,5 %, Al_2O_3 3,5–4,5 %): предел прочности при сжатии 140–200 МПа, при изгибе более 40 МПа, открытая пористость менее 8,5 %, термостойкость до пропитки (950 °C – вода) 6 теплосмен. В настоящее время цельнокерамические плиты марки ППШ-88 в формате № 3-60 прошли апробацию в шиберных затворах на одном из отечественных металлургических предприятий при разливке стали марок 09Г2С, К68 и СтЗсп. Плиты обеспечили требуемую эксплуатационную надежность на протяжении всего цикла разливок продолжительностью до 100 мин.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

ОПТИМИЗАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛИДНЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ПАТРУБКОВ RH-ВАКУУМАТОРОВ

© К. Т. н. **Л. М. Аксельрод**¹ (✉), К. Т. н. **Т. В. Ярушина**², **А. А. Платонов**², **А. А. Бессольников**³, **И. В. Аношкин**⁴

¹ ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

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

³ ООО «Группа Магнезит», г. Нижний Тагил Свердловской обл., Россия

⁴ ООО «Группа Магнезит», г. Магнитогорск Челябинской обл., Россия

Изучены факторы износа периклазошпинелидных огнеупоров в футеровке патрубков RH-вакууматоров. Снижение склонности изделий к образованию сколов может быть достигнуто увеличением их термической прочности до уровня, исключающего возможность зарождения трещин, а также созданием микроструктуры, препятствующей распространению трещин и обеспечивающей снижение напряжений при градиенте температуры по кольцевому сечению футеровки. Уменьшение капиллярной пропитки изделий шлаковыми расплавами не только позволило снизить их склонность к образованию зон с разными химико-минеральным составом и физическими свойствами (в первую очередь с разными ТКЛР), но и сохранило структуру, взаимное соотношение и распределение фаз, сформированных при изготовлении изделий. Для замедления процесса проникновения в микроструктуру огнеупора расплава шлака необходимо контролировать физические свойства огнеупора, а также уменьшить размеры и объем канальных пор в структуре изделий. Для снижения коррозионного воздействия шлака необходимо уменьшить долю проникаемых пор размерами 5–30 мкм и устранить формирование пор размерами более 30 мкм.

В состав шихты периклазошпинелидного огнеупора, используемого в футеровке патрубков циркуляционного вакууматора, дополнительно вводили добавку нано- Cr_2O_3 в количестве от 0,5 до 2,0 %, формовали изделия и обжигали при максимальной температуре 1680 °C. После обжига определили физико-технические свойства на холоду, предел прочности при изгибе при 1200 и 1400 °C, газопроницаемость, распределение пор по размерам (ртутная пороме-

трия) и выполнили микроструктурный анализ. Добавка нано- Cr_2O_3 в матрицу огнеупора способствует образованию микропор размерами менее 5 мкм, что обеспечивает повышение высокотемпературной прочности и, как следствие, стойкости к термическим напряжениям и структурному растрескиванию. С увеличением содержания нано- Cr_2O_3 в шихте фиксируются снижение доли пор размерами более 30 мкм и увеличение доли пор размерами менее 5 мкм, что положительно влияет на коррозионную стойкость огнеупора. Получен эффект некоторого снижения предела прочности при изгибе на участке 1200–1400 °C, что, по нашему мнению, свидетельствует о повышении пластичности огнеупора с ростом температуры и способствует увеличению термомеханической стойкости. С другой стороны, формирование жидкой фазы при температуре эксплуатации способствует перекрытию некоторой доли сообщающихся пор. Установлено, что новообразования частиц вторичного хромшпинелида обнаружены повсеместно: в кристаллах зерен плавного периклазохромита в виде мелких равномерно распределенных по всему объему микровключений размерами 1–8 мкм, угловатых частиц размерами 30–70 мкм и крупных размерами до 450 мкм, а также между кристаллами плавного периклазохромита в виде прожилок толщиной до 100 мкм. Следует ожидать, что в сочетании с крупным размером кристаллов плавного периклазохромита (первичного, полученного плавлением шихты периклаз + хромконцентрат) присутствие равномерно распределенного вторичного хромшпинелида в матрице огнеупора повысит коррозионную стойкость изделий в службе.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ(✉)
E-mail: lakselrod@magnezit.com© К. т. н. **Л. М. Аксельрод**¹ (✉), к. т. н. **Т. В. Ярушина**², **А. А. Платонов**², **А. О. Мигашкин**²¹ ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

В футеровке сталеразливочных ковшей в процессе предварительного нагрева и в службе возникают сжимающие напряжения вследствие расширения изделий, уложенных вплотную без компенсационных швов. Это может привести к разрушению рабочего слоя футеровки уже при первых наливах металла в ковш. Эрозионная и коррозионная устойчивость углеродсодержащих огнеупоров к жидкому металлу создается присутствием в их составе графита, что обеспечивает низкую смачиваемость, повышенную термостойкость и рост теплопроводности (с увеличением содержания графита). Для футеровки зоны металла сталеразливочных ковшей в Группе Магнезит разработаны алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры марки АПУ 70-5-К с пониженной теплопроводностью. Базовая концепция разработки технологии основывается на снижении содержания графита и одновременно применении компонентов, уменьшающих структурное растрескивание огнеупора и способствующих замедлению коррозии и эрозии расплавом металла и шлака, а также одновременно положительно влияющих на термостойкость. При 950 °С теплопроводность изделий АПУ 70-5-К составляет 4,17 Вт/(м·К), относительное удлинение 0,592 %. Для сравнения: теплопроводность периклазоуглеродистых изделий с аналогичным содержанием графита при данной температуре 7,03 Вт/(м·К), относительное удлинение 0,927 %. При 1500 °С относительное удлинение новых АПУ-изделий

не превышает 1,286 %, что значительно ниже, чем у периклазоуглеродистых изделий с аналогичным содержанием графита (1,806 %).

Комплексным исследованием огнеупоров АПУ 70-5-К после службы в сталеразливочном ковше установлено, что в процессе эксплуатации в результате карботермического и алюмотермического восстановления слагающих огнеупор оксидных соединений, включая силикатную составляющую, наблюдаются синтез алюмомагнезиальной шпинели, а также иные процессы с участием низших оксидов кремния, магния и алюминия в газообразном состоянии. При этом формируется уплотненная микроструктура с уменьшением открытой пористости огнеупора и одновременно наблюдается закрытие швов в футеровке. Минимизируется инфильтрация расплава стали и шлака в рабочий слой оксидоуглеродистой футеровки. Кроме того, на рабочей поверхности кладки в результате химической реакции между шлаком и алюмомагнезиальной шпинелью образуется остеклованный, обычно гетерогенный защитный слой из комбинации фаз с высокой и средней температурой плавления — своеобразный гарнисаж, препятствующий окислению углерода и замедляющий процесс коррозии огнеупорного материала.

Дополнительным преимуществом изделий АПУ-70-5-К является их высокая устойчивость к абразивному износу, что позволяет использовать эти огнеупоры в футеровке дна сталеразливочного ковша — в зоне падения струи металла.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ КОМПАНИИ «КЕРАЛИТ»(✉)
E-mail: mamonova@keralit.com© **И. В. Егоров, Н. С. Мамонова** (✉)

ООО «Кералит», Москва, Россия

Компания «Кералит» производит и серийно поставляет широкий спектр огнеупорных бетонов и изделий для футеровки различных тепловых агрегатов. Специалистами компании разработаны бетоны для футеровки дна сталеразливочных ковшей, а также бетон бесцементного состава для изготовления изделий.

► Низкоцементный бетон марки CERALIT CASTTL91165 производится на основе табулярного глинозема, после термообработки при 1000/1500 °С имеет следующие фактические свойства: предел прочности при сжатии 76/125 МПа, кажущаяся плотность 3,05/3,00 г/см³, пористость 17,6/20 %, линейные изменения –0,05/0,73 %. Массовая доля, %: CaO 1,2, Al₂O₃ 90.

► Среднецементный саморастекающийся бетон марки CERALIT FLOWTR90175 содержит табулярный глинозем и алюмомагнезиальную шпинель компании «Кералит». После термообработки при 1000/1500 °С имеет следующие фактические свойства: предел прочности при сжатии 87/195 МПа, кажущаяся плотность 3,00/2,95 г/см³, пористость 18/21 %, линейные изменения 0,10/0,30 %.

Массовая доля, %: CaO 3,1, Al₂O₃ 90.

► Бесцементный бетон марки CERALIT CASTTL90176 на основе табулярного глинозема не содержит цемента и производится с применением химической связки. После термообработки при 1000/1500 °С имеет следующие фактические свойства: предел прочности при сжатии 115/150 МПа, кажущаяся плотность 3,13/3,17 г/см³, пористость 16,5/14,0 %, линейные изменения 0,02/–0,23 %. Массовая доля, %: CaO 0,2, Al₂O₃ 90.

Для новых видов бетонов определяли влияние температуры окружающей среды на технологические свойства бетонов и проводили заливку крупногабаритных изделий и их термообработку по ускоренному графику сушки. Бетоны сохраняют технологические свойства в течение 30 мин при 8, 24 и 35 °С. После термообработки крупногабаритных изделий до 600 °С трещины на их поверхности отсутствовали. В настоящее время новые виды бетонов испытывают на металлургических предприятиях.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

СВОЙСТВА ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ, СФОРМОВАННЫХ НОВЫМ СПОСОБОМ

(✉)

E-mail: kir77766617@yandex.ru

© Д. Т. Н. И. Д. Кашеев¹, К. Т. Н. К. Г. Земляной¹(✉), А. В. Чевычелов², А. Г. Валуев², С. А. Поморцев²¹ ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия² ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия

Имеются многочисленные публикации по увеличению стойкости рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей путем использования более качественных сырьевых материалов, добавления специальных активных компонентов, повышающих термостойкость и коррозионную стойкость, регулирования процессов доводки в сталеразливочных ковшах. Однако немаловажным фактором, влияющим на стойкость рабочего слоя футеровки, является способ формования и укладки изделий в сталеразливочных ковшах. В настоящее время наибольшее распространение получили унифицированный формат мини-кей (далее МК), форматы «Х»/8 и «Х»/30 с клином «тупым» и «острым» соответственно, который позволяет выполнять футеровку любого сталеразливочного ковша вместимостью от 60 до 380 т. Используемые в производстве огнеупорных изделий современные гидравлические прессы позволяют изготавливать эти форматы двумя способами — прессованием «на плашку» и «на ребро».

В условиях ООО «Огнеупор» были изготовлены изделия формата МК, спрессованные способом «на плашку» и «на ребро», и изделия формата ООО «Огнеупор» способом прессования «на плашку». Изделия из шихты одинакового состава и качества прессовали на гидравлическом прессе «Laeis HPF-2500» с оди-

наковыми режимами прессования. Термообработку осуществляли в туннельном сушиле с постепенным нагревом и выдержкой при 220 °С 6 ч. Из готовых изделий вырезали кубы (с ребром 100 мм) с обязательным условием, что одно ребро куба — рабочая сторона изделия в сталеразливочном ковше. Испытания на предел прочности при сжатии и изгибе проводили, разрушая образец по оси установки изделий в сталеразливочном ковше. Свойства образцов приведены в таблице.

Формат изделия	Способ прессования	Способ укладки в футеровку	Предел прочности, МПа	
			при сжатии	при изгибе
МК	На плашку	На плашку	62	15
МК	На ребро	» »	43	14
ООО «Огнеупор»	На плашку	На ребро	56	18

Изделия формата ООО «Огнеупор», спрессованные «на плашку» и установленные в сталеразливочный ковш способом «на ребро», являются оптимальными с точки зрения формирования однородной структуры штучного огнеупорного изделия с небольшими зазорами горизонтальных швов в футеровке сталеразливочного ковша и высокой трещиностойкостью.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ПЕРИКЛАЗОФОРСТЕРИТОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

© М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, О. Н. Пицик, И. Г. Беспалова (✉)

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

Основным типом огнеупоров, применяемых в футеровке агрегатов цветной металлургии, являются хромосодержащие. Износ футеровки печей плавки цветных металлов обусловлен процессами коррозии огнеупоров при взаимодействии со шлаками фаялитового состава. Химическая стойкость применяемых огнеупоров обеспечивается высоким содержанием Cr_2O_3 . Несмотря на положительный аспект использования хромосодержащих огнеупоров, основным негативным фактором для потребителей является проблема утилизации отработанной футеровки в связи с негативным влиянием на организм человека Cr^{6+} .

В настоящее время разработчиками Группы Магнезит на Саткинской производственной площадке осваивается новое технологическое направление — ряд форстеритсодержащих огнеупоров. Непосредственно для предприятий цветной металлургии разработан новый вид продукции в качестве альтернативы хромосодержащим — легированные периклазофорстеритовые огнеупоры марки ПФЛ. Форстерит, образующийся в ог-

неупорах, обеспечивает им химическую устойчивость при взаимодействии с основным компонентом шлака — фаялитом за счет сродства химико-минерального состава. Огнеупоры марки ПФЛ имеют высокие качественные показатели: предел прочности при сжатии около 100 МПа, открытую пористость около 13 %, кажущуюся плотность около 3,03 г/см³, термостойкость (950 °С – воздух) более 30 теплосмен, температуру начала размягчения (ГОСТ 4070–2014) около 1650 °С.

Для оценки возможности применения в агрегатах цветной металлургии исследована коррозионная устойчивость огнеупоров; в качестве корродиента применяли шлак, полученный при конвертировании медного штейна на Среднеуральском медеплавильном заводе. Тестирование огнеупоров проведено статическим (тигельным) методом при максимальной температуре 1670 °С. Для проведения сравнительного анализа разработанные изделия испытывали совместно с образцами серийных огнеупоров марки ХПТ-1, традиционно применяемых для футеровки горизонтальных

конвертеров. Результаты петрографического исследования образцов после испытаний показали сопоставимость и преимущество данных по глубине и площади пропитки у разработанных огнеупоров по сравнению с хромосодержащими: глубина пропитки огнеупоров ПФЛ и ХПТ-1 4,3 и 6,16 мм, площадь пропитки 9,9 и 15,5 % соответственно.

Коррозионная устойчивость изделий марки ПФЛ обеспечивается за счет формирования в процессе обжига особой структуры огнеупора, не содержащего легкоплавких фаз, представленной только периклазом ($T_{\text{плавл}} 2800^\circ\text{C}$), форстеритом ($T_{\text{плавл}} 1890^\circ\text{C}$) и прослойками высокотемпературных соединений, образованных легирующими компонентами. Введение

специальных добавок приводит к переформированию и уплотнению поровой структуры с образованием ту-пиковых или закрытых пор. Образующиеся в матрице высокотемпературные фазы повышают устойчивость разработанного продукта к термомеханическим нагрузкам. Дополнительную защиту огнеупору при контакте периклаза с агрессивными компонентами расплава обеспечивает формирование в рабочей зоне вторичного форстерита, который заполняет поровое пространство, препятствуя инфильтрации вглубь структуры. Новый вид продукции проходит стадию внедрения в промышленное производство, планируется проведение ресурсных испытаний огнеупоров марки ПФЛ у потребителя.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail:
olga.morozova@thermotechno.ru

НОВЫЕ МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ООО «ТЕРМО ТЕХНО ИНЖИНИРИНГ» ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО И ИСПЫТАТЕЛЬНОГО КОНТРОЛЯ В ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© А. Е. Букреев (✉)
ООО «Термо Техно Инжиниринг», Москва, Россия

Группа компаний «Термо Техно» более 16 лет работает в сфере аналитического и испытательного оборудования для промышленности и научно-исследовательской отрасли и предлагает широкую линейку оборудования для проведения спектрального химического анализа, рентгенофазового анализа, физико-механических испытаний материалов, материалографии, анализа мелкодисперсных материалов, пористости материалов, пробоподготовки, системы автоматизации пробоотбора, пробоподготовки и лабораторных процессов и для других, в том числе нестандартных, задач. Для химического анализа огнеупорных материалов наибольшее применение находит экспресс-метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), обладающий высокой точностью и не требующий длительной подготовки пробы и дорогих расходных материалов.

Компания «Термо Техно Инжиниринг» является эксклюзивным представителем в России и СНГ швейцарского завода ARL — крупнейшего мирового производителя спектрального оборудования. Для проведения высокоточного анализа необходимо подобрать спектрометр РФА с учетом аналитической задачи, условий эксплуатации и производительности. Компания «Термо Техно Инжиниринг» совместно с заказчиком проводит глубокую проработку проекта как на стадии выбора оборудования, так и в процессе его эксплуатации, оказывая высококачественные инженерные, сервисные и аналитические услуги.

Для проведения фазового анализа широко применяется метод рентгеновской дифракции. Для этой цели предлагается дифрактометр X'TRA, который успешно зарекомендовал себя в различных отраслях промышленности, в том числе и в огнеупорной. Прибор скон-

струирован по принципу вертикальной θ - θ -геометрии Брэгга – Брентано, обеспечивающей более удобную работу с пробами. Дифрактометр X'TRA позволяет определять одну или несколько фаз в неизвестной пробе, известные фазы в смеси, структуру кристаллических материалов, осуществлять анализ в контролируемой атмосфере — изучать изменение структуры материалов при изменении температуры, давления или состава газовой фазы, анализировать поверхности, тонкие пленки и текстуры.

Для измерения пористости, объема пор, их радиусов и распределения пор по размерам подходит метод эталонной порометрии (МЭП), реализованный на безопасном безртутном анализаторе пористости. Метод МЭП сравнительно прост, без разрушения образца, что позволяет проводить измерения в более широком диапазоне размеров пор. МЭП можно использовать для оценки краевого угла смачивания, а также гидрофильно-гидрофобных свойств многокомпонентных материалов; любая смачивающая жидкость может быть использована в качестве тестирующей. Метод позволяет работать в широком диапазоне давлений и температур и исследовать разные пористые материалы и образцы в их реальной среде.

Компания «Термо Техно Инжиниринг» является первой отечественной компанией, которая занимается инжинирингом автоматизации процессов аналитического контроля на предприятиях с учетом существующих технологических условий, параметров и стандартов. Компания оценивает эффективность использования методов измерения и контроля на предприятии и экспертизу аналитических задач для разработки новых системных подходов к их решению.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АППАРАТОВ ВИХРЕВОГО СЛОЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: voit32@mail.ru

© К. т. н. **В. А. Войтович** (✉), к. х. н. **Е. А. Захарычев, Р. Р. Шварев, Е. П. Феоктистова**

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (НИУ), г. Нижний Новгород, Россия

В настоящее время огнеупоры как формованные, так и неформованные изготавливают из минеральных порошков, размеры частиц которых лежат в субмиллиметровом диапазоне. Эти порошки получают измельчением исходного сырья преимущественно в шаровых мельницах. В них измельчение происходит за счет истирания — наименее эффективного способа диспергирования тел. По мнению авторов, в настоящее время одним из наиболее эффективных по совокупности свойств оборудованием для измельчения являются так называемые аппараты вихревого слоя (АВС). В настоящее время в Научно-исследовательском институте химии Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского проводятся систематические исследования возможности использования АВС для измельчения различных твердых тел. Для этой цели используется экспериментальный АВС, разработанный и изготовленный в ООО «Регионметранс», г. Нижний Новгород, имеющий ряд преимуществ перед аналогичными аппаратами, изготавливаемыми в других организациях.

Эксперименты в АВС проводили в периодическом режиме с использованием емкости (стакана) из нержавеющей стали объемом 500 мл, в которую засыпали образец исследуемого материала и определенное количество ферромагнитных рабочих тел — цилиндров

диаметром 2 и длиной 20 мм из закаленной стали марки ШХ-15. После этого стакан закрывали крышкой, изготовленной из нержавеющей стали, и помещали в рабочую камеру АВС. Через определенные отрезки времени (от 20 с до 3 мин) стакан вскрывали для отбора проб измельченного минерала для измерения размера частиц, после чего продолжали обработку. Прямое измерение размеров частиц и определение их формы проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-1T300LV.

Для измельчения был выбран кварцевый песок Бурцевского карьера, отличающийся высокой чистотой, поскольку он один из самых востребованных для изготовления огнеупоров, литейных форм, бетонов специального назначения. Установлено, что в АВС всего за 3 мин медианный диаметр D_{50} частиц уменьшился от 235 до 22 мкм, а диаметр D_{98} от 498 до 133 мкм. В шаровых мельницах на это ушло бы несколько часов. Поскольку благодаря работам Д. В. Кузнецова с сотрудниками (НИТУ МИСиС) показана высокая эффективность введения в состав исходных порошков для огнеупоров наночастиц, было изучено измельчение на АВС более легко размалываемых твердых тел — аморфных диоксидов кремния — диатомита и зола, образующейся при сжигании рисовой шелухи. Установлено, что из них можно получать частицы ближе к наноразмерным.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ПРОГРЕССИВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ОБСЛУЖИВАНИЯ МОНОЛИТНОЙ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

(✉)
E-mail: mende@vgh-ag.com

© **В. Гартен** (✉), **В. Уссельманн, К. Киреева, Ю. Шебета, Й. Шенер**

VGH Viktoria Garten Hüttenindustriebedarf AG, г. Дюссельдорф, Германия

Как производитель оборудования для металлургических предприятий, компания непрерывно совершенствует и модернизирует его, шагая в ногу со временем. Разработанные технические решения сопровождают процессы от изготовления монолитной футеровки вплоть до ее ремонта и демонтажа. Для обеспечения непрерывной цепочки на всем ее протяжении необходимы различные

типы оборудования: смесители, шаблоны, навесные и глубинные вибраторы, торкрет-машины, стенды для сушки и разогрева футеровки, отбойные молоты и фрезы для зачистки и демонтажа футеровки. В своей презентации компания предлагает технические решения, способствующие повышению качества, ускорению и облегчению выполнения огнеупорных работ.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТРУБЧАТЫХ ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ

(✉)
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов**¹ (✉), д. т. н. **Н. Г. Валиев, М. С. Филатов¹, В. Ф. Барг², В. Н. Викулов², Н. И. Полежаев³**

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

² ООО ТД «Транстехмаш-Восток», г. Екатеринбург, Россия

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

Резкий перепад температуры от +90 °С зола Рефтинской ГРЭС и от +70 °С железорудных окатышей фабрики окомкования Лебединского ГОКа при температуре окружающей среды до -45 °С является причиной рас-

слаивания обкладок резинотросовой ленты (трубчатая конвейерная лента CONTI® PIPE 2500 S-K2, 8:7, Vulcan T150 шириной 2000 мм и внешним диаметром ленты 570 мм) и резинотканевой ленты (фирмы SVEDALA с по-

лиамидным кордом типа EP 1000/2 шириной 1100 мм и внешним диаметром 300 мм) соответственно трубчатого ленточного конвейера в виде пузырей. Эти дефекты приводят к повреждению внутренних обкладок ленты, что значительно отражается на ее сроке эксплуатации. В процессе движения по трассе происходит радиальное смещение ленты относительно вертикального положения. Смещение приводит к соприкосновению края ленты, выполненной внахлест, с неподвижными элементами промежуточных опор, что повреждает края ленты, разрушает крайние тросы, а также поперечные соединения отдельных кусков ленты.

Основными повреждениями резиноканальной и резиноканальной лент являются: сквозной пробой, сквозной продольный порез, местные повреждения обкладок, вырыв обкладок, поперечные трещины, нарушение бортов и стыковых соединений, истирание резиновых обкладок по всей длине ленты, появление трещин в местах стыковки ленты, образование местных воздушных пузырей. Воздушные пузыри, образовавшиеся на рабочей поверхности ленты под ее верхней обкладкой, при попадании на барабаны смещаются. Происходит продольное вытягивание воздушного пузыря между обкладками ленты, в результате чего он лопается, подобно тому, как лопаются резиновые шары, с образованием дефекта обкладки ленты.

Решение проблем эксплуатируемых лент трубчатых конвейеров в рамках импортозамещения выполняет коллектив компании ТД «Транстехмаш-Восток»

с участием Уральского государственного горного университета при использовании механической, горячей и холодной вулканизации. При соблюдении всех норм и правил при выполнении стыкового соединения наибольшую прочность обеспечивает метод горячей вулканизации — до 90 % прочности конвейерных лент. При холодной вулканизации достигается прочность до 70–80 % прочности ленты, при механическом соединении до 60 % прочности ленты. Ремонтные работы резиноканальных и резиноканальных лент выполняются, как в стационарных условиях ремонтных предприятий, так и непосредственно на конвейерах с использованием малогабаритных мобильных переносных вулканизационных прессов. Все работы по ремонту конвейерных лент производятся по известной методике (Подземный транспорт угольных шахт: уч. пособие; под ред. Ю. Н. Малышева и Г. И. Козового. — М.: Академия горных наук, 2013. — 488 с.).

Для увеличения срока эксплуатации ленты и снижения количества аварийных случаев остановки конвейеров применяется ряд механических способов очистки конвейерной ленты при помощи скребков различной конструкции. Скребки повреждают поверхностный слой ленты. Для исключения механических способов очистки ленты на ряде предприятий России и стран СНГ был применен трубчатый переворот ленты в зонах погрузки-разгрузки материала (пат. 2019476 RU. Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Демидов А. Е., Федотов А. Ф., Кабанов В. И., Бюл. № 17).

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ТРУБЧАТЫЕ ЛЕНТОЧНЫЕ КОНВЕЙЕРЫ ДЛЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

(✉)
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. т. н. С. Я. Давыдов¹(✉), М. С. Филатов¹, Н. И. Полежаев², д. т. н. Г. Г. Кожушко², В. Н. Викулов³

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

² ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ООО ТД «Транстехмаш-Восток», г. Екатеринбург, Россия

Существует большое количество технологий переработки отходов, накопившихся на металлургических, машиностроительных, химических заводах, ТЭС, ГРЭС, горно-обогатительных комбинатах. Наиболее хорошо изучены и нашли применение золы и шлаки ТЭС, ГРЭС, отходы черной металлургии. По параметрам изменения пластической прочности установлено, что при введении золы происходят повышение нормальной формовочной влажности и снижение прочности связи в коагуляционной структуре. Установлены причины улучшения сушильных свойств глинистого сырья при использовании золы. Техногенные отходы предприятий — это ценное сырье для получения продукции в огнеупорной отрасли. Одним из видов отходов, не утилизируемых в настоящее время, являются отходы производства алюминия (шлаки электролизеров и отражательных печей, шлаки производства вторичного алюминия) — ОПВА. Содержание Al_2O_3 в ОПВА достигает 60 мас. %. Отходы производства вторичного алюминия представляют собой ценное сырье для получения

продукции в отраслях огнеупорной промышленности, а их утилизация улучшает экологическую обстановку в промышленных регионах.

Для перемещения техногенного сырья за рубежом и единично в России (на Лебединском ГОКе и Рефтинской ГРЭС) применяют трубчатые ленточные конвейеры (ТЛК) со специальной дорогостоящей лентой. Лента, свернутая в трубу, позволяет улучшить санитарные условия труда, обеспечить полную сохранность груза, исключить вредное воздействие химических агрессивных грузов на металлоконструкцию конвейера, удлиняя срок его эксплуатации. Появляется возможность транспортировать материалы под углом 20–25°. Однако эта лента в РФ не производится, а затраты при ее замене сопоставимы с ценой самого конвейера, с чем уже столкнулись российские заказчики. Комплекующие в России тоже не производятся, а стоимость их при последующих закупках резко увеличивается. Фактически это продуманная стратегическая политика зарубежных производителей по

созданию зависимости российских потребителей от поставок извне.

В 2015 г. на Рефтинской ГРЭС запущен экологический проект по использованию золы в стройиндустрии. При этом для транспортировки 2200 т/ч материала с температурой +90 °С при температуре окружающей среды -45 °С со скоростью 5,2 м/с использован ТЛК. При длине конвейера 4390 м и высоте транспортировки 30 м система имеет 5 горизонтальных и один вертикальный поворот. Минимальный радиус кривизны 420 м. В системе установлена высокоскоростная резинокотросовая трубчатая конвейерная лента (CONTIR PIPE 2500 S-K2, 8:7, Vulcan T150) шириной 2000 мм с внешним диаметром трубчатой ленты 570 мм.

Для исследования целесообразности использования шаров в ТЛК вместо цилиндрических роликов выполнена сравнительная оценка контактного взаимодействия двух случаев: цилиндр – цилиндр и шар – цилиндр (Давыдов С. Я. [и др.]) Предпосылки создания энергосберегающих конструкций трубчатых ленточных конвейеров. «Новые огнеупоры», 2016, № 10, с. 22–26).

Свернутая в трубу лента представляет собой цилиндр, так же как и опорный ролик, а шаровая опора – шар, поэтому была выполнена сравнительная оценка контактного взаимодействия двух случаев. Расчет контактных опорных цилиндрических и шаровых роликов, одинаковых по массе, и трубчатой ленты был выполнен для ТЛК Лебединского ГОКа с использованием следующих исходных данных: радиус трубы ленты $R_1 = 0,15$ м, радиус опорного ролика или шара $R_2 = 0,054$ м, модуль упругости стали $E_1 = 2 \cdot 10^5$ МПа, коэффициент Пуассона для стали $\nu_1 = 0,3$, модуль упругости резины $E = 27$ МПа, коэффициент Пуассона для резины $\nu_2 = 0,5$, модуль упругости углепластика $E_3 = 1,4 \cdot 10^5$ МПа (<http://emtc.ru/media/1444.pdf>), коэффициент Пуассона для углепластика $\nu_3 = 0,3$, насыпная плотность груза $\rho = 2100$ кг/м³, плотность ленты $\rho = 1800$ кг/м³, ширина ленты $B = 1,1$ м, толщина ленты $\delta = 0,012$ м, коэффициент заполнения $\phi = 70$ %, расстояние между роликоопорами $l = 1,2$ м. В результате выполненной работы установлено, что у шарового ролика давление больше, чем у цилиндрического, следовательно, необходимо увеличить их число.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ НПП «ВУЛКАН-ТМ» В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: provotorov@vulkan-tm.com

© Д. т. н. В. И. Золотухин^{1,2}, к. т. н. Е. И. Гордеев², к. т. н. Д. А. Провоторов^{1,2} (✉), А. Г. Головкин²

¹ ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», г. Тула, Россия

² ООО НПП «Вулкан-ТМ», г. Тула, Россия

К новейшим разработкам НПП «Вулкан-ТМ» в производстве огнеупоров относятся комбинированные донные продувочные пробки, имеющие традиционные радиальные продувочные щели, и новый элемент — керамические трубки с продольными отверстиями диаметром не более 0,1 мм. Количество трубок и отверстий в них зависит от размеров продувочной пробки. Комбинированная пробка имеет отдельный подвод газа к радиальным щелям и керамическим трубкам. Преимуществами использования комбинированных продувочных пробок являются: обеспечение мелкодисперсных пузырьков газа; обеспечение гарантированной продувки расплава через отверстия в трубках в случае заметалливания радиальных щелей; снижение риска заметалливания радиальных щелей за счет более интенсивного образования пузырьков вблизи рабочей поверхности продувочной пробки.

В 2016 г. НПП «Вулкан-ТМ» было освоено производство разливочных стаканов-дозаторов для стопорных ковшей. Разливочные стаканы, полностью изготовленные из шпинельного бетона, зарекомендовали себя наилучшим образом. На предприятиях, в которых проходили испытания опытных партий разливочных стаканов, отмечены минимальная адгезия металла и отсутствие необходимости притирания стакана и стопорной пробки. Поверхность разливочного стакана, контактирующая со стопорной пробкой, выполняется полностью без раковин с применением инновационной технологии изготовления с использованием полиуретановых оснасток, обеспечивающих высокое качество рабочих поверхностей виброформованных огнеупорных изделий.

Кроме того, НПП «Вулкан-ТМ» разработало ряд основных типоразмеров стопорных пробок из аналогичного шпинельного бетона, обеспечивающих узлу стопорная пробка – стакан-дозатор повышенную стойкость, герметичность соединения и сниженную адгезию.

Для комплектной поставки огнеупоров ответственного назначения для стопорной разливки металла изготавливаются шпинельные трубки для шлакового пояса стопора, отличающиеся оптимально гладкой поверхностью и повышенной стойкостью по сравнению с традиционными шамотными, широко представленными на рынке. Одним из преимуществ использования трубок производства НПП «Вулкан-ТМ» является пониженная теплопроводность материала, исключающего температурные деформации металлического стержня стопора, а также увеличение габаритных размеров трубки шлакового пояса в отличие от известных шамотных трубок.

Среди новейших разработок в производстве неформованных огнеупоров следует отметить улучшенный вариант огнеупорной пасты (мертеля) марки ПО-Ш85Ф, дополнившей линейку высокотемпературных мертелей для клейки шиберной керамики. В ходе успешных испытаний опытной партии мертеля ПО-Ш85Ф отмечена его улучшенная консистенция, исключающая подтеки и оползания, а также повышенная скорость затвердевания. Кроме того, особенностью мертеля, выгодно отличающей его от других марок, является то, что он не требует обязательной сушки. Потребителями отмечено также, что мертель ПО-Ш85Ф по своим эксплуатационным характеристикам сопоставим с мертелями европейских производителей.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ЛАЗЕРНЫЙ АНАЛИЗАТОР LEA-S500 — УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ СОСТАВА ОГНЕУПОРОВ, МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

(✉)
E-mail: sales@solinstruments.com

© В. Д. Копачевский, к. ф.-м. н. В. Н. Бойков (✉), М. А. Кривошеева, Л. А. Боброва,
Г. И. Астровская

ООО «СОЛ инструмента», г. Минск, Республика Беларусь

Лазерный анализатор элементного состава LEA-S500, реализующий технологию LIBS (laser induced breakdown spectroscopy), быстро и качественно решает задачу комплексного контроля химического состава различных материалов огнеупорной промышленности. Наряду с обычно анализируемыми основными компонентами огнеупоров и сырья для их производства (например, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3) прибор позволяет получать наиболее полную информацию о составе анализируемого материала, предполагающую учет всех компонентов, влияющих на свойства материала, с суммарным их содержанием вплоть до 99,9–100,0 %. Сказанное в полной мере относится и к элементному составу металлов и сплавов. В данной технологии не существует каких-либо разграничений на «трудно» и «легко» анализируемые элементы Периодической системы (щелочные и нещелочные, легкие или тяжелые). Дополнение или расширение номенклатуры анализируемых компонентов, переход при необходимости к материалам с принципиально новым химическим составом осуществляются в рамках одних и тех же эксплуатационных параметров анализатора. При этом анализ однотипных объектов (близких по составу и свойствам) прово-

дится на таблетках порошков либо непосредственно по аналитическим сигналам поверхностных слоев на глубине до 0,5 мм (для монолитных объектов), когда пробоподготовка практически не требуется. В последнем случае при необходимости осуществляется также послойный анализ и/или анализ состава локальных включений объекта.

При отсутствии подходящих калибровочных стандартных образцов для разрабатываемого нового типа объектов или недостаточном их числе для производимых материалов используется разработанный нами метод сплавления различных проб в стеклянной матрице. Этот метод не требует использования специального дорогостоящего оборудования и платиновых или аналогичных емкостей. Он позволяет проводить аттестацию стандартных образцов предприятия новых и известных материалов на основе сравнения с аналитическими сигналами самых разнородных образцов (CRM, ГСО, ОСО, в том числе металлов и огнеупоров). Тем самым постоянно наращивается и совершенствуется метрологическая база контроля качества выпускаемой продукции. В этом смысле лазерный анализатор рассматривается как универсальная мини-лаборатория для предприятий огнеупорной промышленности.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

КРУТОНАКЛОННЫЙ ЛЕНТОЧНЫЙ КОНВЕЙЕР ДЛЯ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(✉)
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. Т. Н. В. Н. Макаров (✉), к. т. н. К. В. Кокарев, к. т. н. Н. В. Макаров, В. А. Чуркин
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

Применяемые в настоящее время при производстве огнеупоров типы конвейеров имеют ряд технических ограничений, главными из которых являются функционирование только при углах наклона 35–40 %, а также невозможность полной локализации пылеобразования. Для решения этой проблемы предлагается крутонаклонный ленточный конвейер с замкнутым рабочим объемом для транспортировки сыпучих кусковых грузов при углах наклона от 40 до 70°. Конструкция такого конвейера должна обеспечивать безопасность работы при перемещении грузов, высокую производительность, надежность и повышенную степень локализации пылеобразования.

Изучение конструкции и принципа действия известных крутонаклонных конвейеров показало, что в большинстве случаев задача по транспортированию грузов под значительным углом наклона решается за счет обжатия перемещаемого груза, т. е. увеличения силы трения, препятствующей смещению груза под действием силы тяжести. Такое конструктивное решение оправданно, когда стоит задача по перемещению

небольших или сыпучих грузов, которые легко обжимаются и способны плотно прилегать к ленте. Исходя из этого, можно сделать вывод, что для перемещения негабаритных кусковых грузов при больших углах наклона необходимо нейтрализовать воздействие сил тяжести на груз.

Поскольку разрабатываемая модель конвейера предназначена прежде всего для перемещения грузов при изготовлении огнеупоров, то для ограничения мобильности таких грузов нет необходимости создавать на их пути препятствия по всему периметру насыпного контура — достаточно предусмотреть в конструкции конвейера специальные опорные стенки, препятствующие сползанию груза вниз под действием сил тяжести. При этом с боков по ходу движения конвейера груз будет фиксироваться свободными краями ленты под действием специальных рычагов, принимающих желобчатую форму (которая дополнительно служит для локализации пылеобразования). Опорные стенки должны фиксироваться на поверхности ленты конвейера и располагаться по ее длине через определенное

расстояние, что позволит на рабочем ходу конвейера формировать одинаковые секции, закрытые с одной стороны опорной стенкой, а с другой — боковыми краями ленты, принявшими желобчатую форму.

Одним из факторов, обеспечивающих возможность создания крутонаклонного конвейера для перемещения грузов на угол от 40 до 70°, является трансформация ленты конвейера — при рабочем ходу ее свободные боковые края загнутся кверху, формируя тем самым замкнутый трубчатый профиль. Однако для разгрузки и на холостом ходу боковые края ленты снова раскрываются, а при прохождении через направляющий барабан, как было сказано выше, лента полностью расправляется. Исходя из этого, был предложен следующий способ крепления опорной стенки к ленте. Так как опорная стенка в рабочем положении необходима только на период рабочего хода конвейера, когда лента принимает трубчатое положение, то ее профиль должен иметь овальный или близкий к окружности вид, поскольку требуется максимально плотное облегание краев опорной стенки лентой. Когда лента распрямляется, площадь контакта опорной стенки с лентой конвейера приближается к частному случаю определения точки соприкосновения окружности и прямой линии. Очевидно, количество этих точек тем больше, чем больше радиус окружности. Однако для данного

конкретного случая радиус опорной стенки, исходя из определенных техническим заданием конструктивных параметров разрабатываемой модели конвейера, не может превышать 80 см, поэтому необходимо обеспечить надежность соединения опорной стенки с лентой не только в трубчатом положении, но и при полном раскрытии. Таким решением стало разделение опорной стенки на три отдельных поперечных сегмента, каждый из которых имеет отдельное крепление к ленте, снижая тем самым на нее общую нагрузку. Жесткость крепления позволяет повысить надежность конструкции, а ограничение числа степеней свободы не влияет на эффективность формирования опорной стенки при соединении и перехлестывании сегментов, поскольку их движение относительно друг друга обеспечивается изгибом части ленты (при формировании трубчатой формы), на которой эти сегменты закреплены.

Использование предлагаемого крутонаклонного ленточного конвейера с поперечными перегородками позволяет значительно увеличить не только угол его наклона, но и массу транспортируемых грузов за счет более эффективного заполнения и противодействия силе тяжести. Это обеспечивает рост эффективности производства огнеупорных материалов, в частности, повышаются производительность конвейера в среднем на 16 %, степень локализации пылеобразования на 59 %.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ИННОВАЦИОННАЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КОМПЛЕКСНОГО ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЯ

(✉)

E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. т. н. **В. Н. Макаров** (✉), **В. А. Чуркин**, к. т. н. **Н. В. Макаров**

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

Технологические процессы, связанные с получением огнеупорных материалов, связаны с переработкой и транспортировкой мелкодисперсных фракций, что приводит к неизбежному присутствию в воздухе определенного объема взвешенных веществ.

В данной разработке предложено комплексное высокопроизводительное техническое решение, позволяющее эффективно подавлять как крупные, так и мелкие частицы пыли без какой-либо перенастройки установки динамического пылеподавления. Для точечного аэрогидроконтроля среды обогащения полезных ископаемых, сокращения количества вспомогательных устройств (вентиляторов, пылеуловителей), снижения финансовых и трудовых затрат были запланированы внедрение способа равномерного смешивания аэро- и гидросреды, а также исследование и разработка оптимальной конструкции проточной части форсунки для получения оптимального способа распыления.

Принцип действия системы следующий. Установка динамического пылеподавления содержит блок управления, источник высокого давления, форсунки тонкого распыления, воздухопроводы и водяные магистраль, емкости сифонного типа с ионизированной водой противоположной полярности, причем в емкостях сифонного типа установлены перфорированные барботажные воздухопроводы. В баки с барботажными

трубками подается ионизированная жидкость, которая затем параллельно с воздухом через трубопровод подается на форсунки; при этом давление непостоянно и регулируется генератором колебаний. В итоге из форсунок с разным импульсом выходит ионизированная водовоздушная смесь в зависимости от давления в диапазоне от одиночных крупных капель до состояния так называемого тумана. Попадая на крупные частицы пыли, водовоздушные капли прибавляют их вниз за счет сил тяжести, значительно увеличивая их массу, а мелкие фракции притягиваются благодаря статическому притяжению. Такой подход обеспечивает инновационность этой разработки. Во-первых, в системе используется не обычная жидкость, а ионизированная. Во-вторых, благодаря использованию ионизированной жидкости и переменному давлению на выходе образуются разные капли водовоздушной смеси — мелкие и крупные. Мелкие капли притягивают самые мелкие частицы пыли, а крупные капли, попадая на крупные частицы пыли, под действием сил тяжести подавляют их. Таким образом, система пылеподавления оказывает комплексное воздействие практически на всю пыль. В-третьих, используется особая вихревая форсунка специальной конструкции, которая разработана на основе математической модели диффузионных потоков, обеспечивающей высокое давление на выходе (10 ат)

при сравнительно низком расходе жидкости (4 л/мин) и покрытие рабочей зоны площадью до 25 м². Поступающие по трубопроводам воздух и ионизированная жидкость смешиваются в форсунке и за счет ее конструкции закручиваются особым образом, получая дополнительное ускорение и вращательное движение, увеличивая тем самым эффективность угла смачивания при контакте с частицей пыли.

Главный результат оценки эффективности разрабатываемой установки пылеподавления — объем остаточной пыли; по данным проведенных промышленных

испытаний, он составляет 7–12 % от исходного значения показателя. Кроме того, планируется увеличение показателей уровня покрытия пылезащитной среды на фабриках по производству огнеупорных материалов, снижение энергозатрат на обеспыливание фабрик на 30 % и повышение эффективности пылеподавления в массовом объеме пыли не менее чем на 12 %. Наряду с экономическим эффектом установка динамических систем пылеподавления снизит влияние вредных веществ на организм человека и повысит уровень безопасности при производстве огнеупоров.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

СОВРЕМЕННОЕ ФУТЕРОВОЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(✉)
E-mail: andrey@cemmet.com

© А. С. Спицин (✉)
Фирма «Bricking Solutions» Inc., г. Монро, США

Предприятия цветной и черной металлургии эксплуатируют различные тепловые агрегаты, в том числе вращающиеся печи, например для обжига известки или кальцинации глинозема. В последние годы в Российской Федерации наметилась устойчивая тенденция к внедрению современного и эффективного способа укладки огнеупоров во вращающиеся печи методом кольцевой кладки. Предпосылкой таких изменений стал более чем полувековой успешный опыт эксплуатации кольцевой футеровки в зарубежных странах в печах этого типа. Накопленный за десятки лет производственный опыт позволяет утверждать, что использование кольцевой кладки обеспечивает более высокую стойкость футеровки. Кроме того, этот метод укладки более эффективен с точки зрения скорости ведения монтажа, а также значительно более безопасен.

Для обеспечения высокого качества монтажа огнеупорного кирпича «в кольцо» необходимо использовать соответствующее футеровочное оборудование. Основанная в 1966 г. в США фирма «Bricking Solutions», Inc. является мировым лидером в производстве такого рода оборудования. Номенклатура продукции: футеровочные машины EZFLEX 50 для вращающихся печей; трапы доступа в печь; подвесные футеровочные платформы для шахтных печей; ленточные конвейеры и системы подачи огнеупоров в печь; клетки безопасности для осмотра печи; приборы для разметки печи под футеровку (Radialign).

Более подробная информация доступна на сайте фирмы www.bricksolutions.com и русскоязычном сайте www.cemmet.ru.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

РАЗРАБОТКА И ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ И ОГНЕУПОРНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

(✉)
E-mail: uralniist@mail.ru

© К. Т. н. В. А. Абызов¹ (✉), К. Т. н. В. А. Магилат²
¹ ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия
² ЗАО «Баштепломонтаж», г. Уфа, Россия

На основании научно-исследовательских работ, выполненных НИИЖБ совместно с проектными и монтажными организациями, была разработана технология строительства дымовых труб из крупноразмерных изделий (царг) из жаростойкого железобетона. Это позволило исключить применение огнеупорного кирпича, механизировать работы, значительно снизить стоимость и сроки строительства. Для централизованного производства царг трестом «Тепломонтаж» был создан Уфимский опытный завод индустриального трубостроения (УОЗИТ), позднее преобразованный в «Баштепломонтаж».

Для изготовления элементов дымовых труб применяли жаростойкий бетон на портландцементе,

тонкомолотом шамоте и шамотных заполнителях. При повышенных температурах дымовых газов внутреннюю поверхность защищали слоем из легкого бетона на жидком стекле и покрывали кислотостойким раствором. Позднее УОЗИТом была разработана технология облицовки наружных поверхностей конструктивных элементов керамической плиткой, позволившая не окрашивать трубы. Помимо элементов дымовых труб, изготавливали изделия для различных тепловых агрегатов, годовая программа составляла 7–10 тыс. м³.

Опытным заводом, УралНИИСтромпроектом и НИИЖБ проведены работы по получению заполнителей, добавок и отвердителей для жаростойких бетонов и

растворов на основе промышленных отходов. Установлено, что в качестве заполнителей может применяться шлак от выплавки высокоуглеродистого феррохрома ЧЭМК, вторичный шамот, а также отсева доменного шлака. Минеральный состав шлака высокоуглеродистого феррохрома представлен в основном огнеупорными соединениями: шпинелью, форстеритом и хромитом. Шлаки отличаются высокой прочностью. На заполнители были разработаны ТУ 14-11-38-96 «Заполнители из шлака высокоуглеродистого феррохрома для жаростойкого бетона». Изучение свойств бетона на заполнителе из боя шамотного кирпича показало, что он не уступает бетону на шамотном заполнителе и может применяться при 1100–1400 °С. На шлакопортландцементе, отсевах доменного шлака и пемзы ЧМЗ получены бетоны с температурой применения 700–800 °С. Так как для изготовления дымовых труб необходим бетон со средней плотностью не более 2200 кг/м³, для снижения средней плотности бетонов используют добавки пемзы из доменных шлаков ЧМК.

В качестве отвердителя жидкого стекла в тяжёлых и легких жаростойких бетонах и растворах вместо кремнефтористого натрия был применен самораспадающийся феррохромовый шлак ЧЭМК по ТУ 14-11-181-89. Это позволило ускорить набор прочности, повысить стойкость к водяным парам. При изготовлении кислотостойкого раствора и жаростойкого бетона как тонкомолотую добавку использовали фер-

ромолибденовый шлак ЧЭМК, что позволило заменить им диабазовую и андезитовую муку. Были разработаны ТУ 14-6-0290035-40–96 «Тонкомолотые добавки из ферромолибденового шлака для жаростойких и кислотостойких бетонов». Помимо ферромолибденового шлака, в качестве тонкомолотой добавки использовали отработанный алюмохромовый катализатор ИМ 2201 по ТУ 38.103544–89 Стерлитамакского завода синтетического каучука — дисперсный порошок с содержанием Al_2O_3 не менее 70 %. Он применяется в качестве тонкомолотой добавки в бетонах на портландцементе и жидком стекле с температурой применения до 1200 °С. На основе шамота, дисперсных отходов корундового производства, синтетического каучука и фосфатных связующих разработан жаростойкий газобетон со средней плотностью 400–1000 кг/м³ и температурой применения 1500–1600 °С.

В течение 1996–2001 гг. с ЧЭМК и ЧМЗ на Баштепломонтаж было поставлено железнодорожным транспортом более 40 тыс. т шлаков и боя вторичного шамота. Из жаростойкого железобетона на шлаковых заполнителях были изготовлены конструктивные элементы, из которых построено 25 дымовых труб высотой 30–64 м и диаметром 1,2–3,2 м и более 100 дымовых труб из бетона на вторичном шамоте. Таким образом, применение заполнителей и тонкомолотых добавок на основе промышленных отходов позволило расширить сырьевую базу, заменив традиционные материалы, и снизить себестоимость жаростойких материалов в 3–4 раза.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: uralniist@mail.ru

ФОСФАТНЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ КЛЕИ И ГАЗОБЕТОН НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

© К. Т. н. В. А. Абызов¹ (✉), Е. Н. Ряховский², Н. Е. Посаднова¹

¹ ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

² ООО «Уралбоксит», г. Челябинск, Россия

Стойкость футеровки из штучных огнеупоров в определенной степени зависит от свойств материала, скрепляющего ее. В то время как мертели набирают прочность в процессе спекания, клеи на фосфатных связующих приобретают высокие физико-механические свойства уже после сушки. Для снижения себестоимости клеев целесообразно использовать в качестве сырья дисперсные промышленные отходы.

Южно-Уральским государственным университетом и предприятием «Уралбоксит» разработаны огнеупорные клеи на основе дисперсных наполнителей из промышленных отходов. В качестве отходов были использованы отработанный алюмохромовый катализатор нефтехимического производства с удельной поверхностью 3400–4500 см²/г, содержанием Al_2O_3 70–76 % и Cr_2O_3 9–14 %, а также алюмосиликатные отходы — пыль с фильтров шамотного производства с содержанием около 31 % Al_2O_3 и зола уноса ТЭС — около 27 % Al_2O_3 . Это позволило существенно снизить себестоимость материалов, расширить сырьевую базу, отказаться от помола сырьевых компонентов, так как отходы обладают требуемой дисперсностью.

Клей представляет собой суспензию дисперсного порошка в жидкой алюмосиликофосфатной связке, хорошо наносящуюся на поверхность шамотных, муллитокремнеземистых и муллитокорундовых изделий. Сроки хранения готового клея до 3 мес с сохранением однородности, без существенного изменения вязкости. Разработанные клеи превосходят существующие аналоги по срокам сохранения свойств в жидком состоянии. Установлено, что предел прочности клея при сдвиге после сушки составляет 2–3,5 МПа, после нагрева до температуры применения от 2 до 6 МПа в зависимости от исходного состава. Продукты твердения в фосфатном клее после нагрева до температуры применения представлены высокоогнеупорными соединениями, главным образом $\alpha-Al_2O_3$, муллитом, $AlPO_4$ кристобалитового типа. При этом, по данным электронной микроскопии, фосфаты алюминия и хрома образуют плотную мелкокристаллическую массу, фосфаты хрома не образуют отдельных скоплений.

Исследование огнеупорных свойств показало, что фосфатный огнеупорный клей может использоваться в футеровке с температурой эксплуатации 1650–1750 °С.

Состав и свойства клея регламентируются ТУ 1526-002-53829862–2001 «Клей огнеупорный»; налажено промышленное производство.

С добавками дисперсных алюмосиликатных отходов на шамотном заполнителе и золе был разработан жаростойкий фосфатный газобетон, твердеющий в режиме самораспространяющейся экзотермической реакции, за счет взаимодействия связующего и дисперсного металлического алюминия. Газобетон характеризуется средней плотностью 400–800 кг/м³, пределом прочности при сжатии 1,0–3,5 МПа и температурой применения 1300–1350 °С.

Накоплен опыт использования огнеупорного клея в футеровке различных тепловых агрегатов — в арматурной зоне промежуточных ковшей, футеровке нагревательных печей, а также для кладки вертикальных каналов, торцевых стен и сводов мартеновских печей. Межремонтные сроки футеровки нагревательных печей увеличились более чем вдвое. Улучшились теплотехнические характеристики работы печей за счет повышения плотности швов. В настоящее время ведутся работы по совершенствованию фосфатных клеев и расширению областей применения. В Уралбоксите осуществляется промышленное производство разработанных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ПОРОШКА КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ИЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ

(✉)

E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. х. н. **Р. А. Апакашев**, д. т. н. **С. А. Давыдов** (✉)

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

Карбид вольфрама WC — один из основных компонентов специальной керамики, характеризующейся длительной высокотемпературной стойкостью. Распространенный способ производства специальной керамики — спекание порошков. Получение исходных порошков различных материалов является затратным процессом и влияет на стоимость конечной продукции, поэтому оптимизация технологических параметров синтеза порошков для снижения их себестоимости является актуальной. Объект исследований — технологический метод получения высокодисперсного карбида вольфрама восстановлением порошка паравольфрамата аммония (Способ синтеза высокодисперсного порошка карбида вольфрама // Новые огнеупоры. 2015. № 3. С. 19). Метод способен обеспечить существенное энергосбережение за счет варьирования температуры и длительности синтеза, а также дополнительно позволяет снизить материальные затраты на получение карбида за счет использования доступного вольфрамсодержащего сырья.

Шихту из паравольфрамата аммония и восстановителя готовили тщательным перемешиванием навесок паравольфрамата аммония и активированного угля. Активированный уголь брали в фиксированном избытке. Превышение стехиометрического количества углерода в шихте, необходимого для образования карбида вольфрама WC, составляло от 20 до 40 %. Шихту прессовали в форме брикетов и вносили в реактор. Соотношение суммарного объема прессованных заготовок и внутреннего пространства реактора варьировали, помещая в реактор блоки шамота. Внутреннее пространство реактора герметизировали с помощью огнеупорной замазки и соединяли с атмосферой через гидрозатвор. Реактор устанавливали в высокотемпературную камерную печь, оборудованную термоконтроллером для электронного управления нагревом. Печь выдерживали заданное время при фиксированной температуре. После высокотемпературной выдержки реактор охлаждали до комнатной температуры. Брикеты подвергали механическому разрушению, раздавливая в агатовой ступке. Из-за высокой пористости и отсутствия агломерации частиц брикеты

легко рассыпались. Продукт синтеза — карбид вольфрама отмывали от свободного углерода материала сначала водой, а затем этиловым спиртом.

Всего в настоящей работе проведено 9 синтезов при различных технологических параметрах процесса. Исследовали влияние на выход WC давления прессования исходной шихты, количества углеродного материала в шихте, соотношения объема прессованных заготовок и внутреннего пространства реакционного контейнера, температуры и длительности синтеза. Практический выход WC рассчитывали в процентах от максимально возможного теоретического выхода. Для определения теоретического выхода WC учитывали стехиометрическое количество вольфрама, содержащегося в исходной навеске паравольфрамата аммония. Выход WC в каждом синтезе рассчитывали как среднюю величину из трех значений (по трем образцам в каждой серии). Аттестацию образцов полученного WC проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «CarlZeiss EVO 40», оборудованного приставкой для химического микроанализа.

На основании результатов проведенных экспериментов определены оптимальные технологические параметры процесса синтеза порошка WC, обеспечивающие высокий (94–98 %) практический выход продукта. Соответствующая оптимальная температура синтеза не ниже 1050 °С при длительности синтеза 3,5 ч. Установлено, что синтезированный при оптимальных параметрах WC по содержанию углерода близок к стехиометрической формуле WC. Массовая доля углерода в частицах порошка не выходит за пределы интервала 5,8–6,2 %. Разложение паравольфрамата аммония происходит с выделением газообразных продуктов, не загрязняющих синтезируемый карбид, что подтверждается результатами аттестации образцов синтезированного WC. Из примесных элементов установлено присутствие кислорода, массовая доля которого в отдельных частицах достигает 2,1 %. В синтезированном материале отмечается присутствие частиц WC размерами 100–200 нм и 2,0–8,0 мкм. Морфология полученного порошка представлена относительно крупными частицами WC, окруженными более мелкими.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail:

belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМОФОСФАТНОЙ СВЯЗКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КАРБИДИЗИРОВАННЫХ ГРАНУЛ
КИАНИТОВОЙ РУДЫ**© К. т. н. **О. А. Белогурова** (✉), д. т. н. **В. А. Матвеев, М. А. Саварина, Т. В. Шарай**
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

Показана возможность использования некондиционного, непластичного природного алюмосиликатного сырья Мурманской области, а именно сырой кианитовой руды, для создания как плотных, так и теплоизоляционных огнеупорных материалов с применением алюмофосфатной связки (АФС) и γ -глинозема. АФС и γ - Al_2O_3 получены из гидроксида алюминия, который является промежуточным продуктом в технологической схеме производства глинозема на предприятии «Базэлцемент-Пикалево».

Содержание основных компонентов шихты для получения теплоизоляции, мас. %: карбидизированные гранулы из кианитовой руды 85, алюминиевая пудра 0,3–1, γ -глинозем 15. Плотность АФС 1427–1600 кг/м³. При подготовке к формованию шихту увлажняли лигносульфонатом (ЛСТ), затем АФС, перемешивали и заливали в форму. Соотношение АФС:ЛСТ 100:0, 50:50 и 40:60. Для завершения процесса вспучивания были выбраны следующие условия: первичная сушка при комнатной температуре в течение 2 сут, затем термообработка при 50 °С в течение 1 сут. Теплоизоляционный материал обжигали при 500–1000 °С в восстановительной среде. Плотность полученных теплоизоляционных материалов 647–744 кг/м³, изменение объема (усадка)

0,7–1,5 %, теплопроводность 0,141–0,170 Вт/(м·К). Выявлена зависимость физико-технических характеристик теплоизоляции от состава комбинированной связки, температурного режима обжига и количества в шихте алюминиевой пудры.

Состав для получения плотных огнеупоров, мас. %: карбидизированные гранулы 55, сырая кианитовая руда 30–35, γ -глинозем 10–15. В качестве связки использованы ЛСТ совместно с АФС. Соотношение АФС:ЛСТ 100:0, 50:50 и 70:30. Образцы обжигали при 1450 °С в засыпке из коксика. Свойства полученных материалов: кажущаяся плотность 1550–1800 кг/м³, пористость 30–40 %. Объем образцов увеличился на 2–4 %, вероятно за счет перехода γ -глинозема в α -форму. В предыдущих исследованиях было отмечено, что введение сырой кианитовой руды фракции мельче 0,063 мм в шихту на основе карбидизированных гранул обусловило постоянство объема после обжига, в изученных составах отсутствовал γ - Al_2O_3 . Дальнейшее исследование предполагает изучение более широкого спектра свойств и графическую интерпретацию влияния состава шихты на показатели кажущейся плотности, изменения объема, водопоглощения, открытой пористости, прочности и термостойкости.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail:

dina_hussien2002@yahoo.com

**КАРБИДНАЯ/НИТРИДНАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ
В СОЛНЕЧНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ**© **Д. Х. А. Бесиса**^{1,2} (✉), **И. М. М. Эвайс**¹, **Я. М. З. Ахмед**¹, **Ф. И. Эльхосины**³, **Д. В. Кузнецов**²¹ Центральный металлургический R&D институт (CMRDI), г. Каир, Египет² ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС», Москва, Россия³ Университет Айн-Шамс, г. Каир, Египет

Возможность преобразовать солнечную энергию в тепловую может стать базой для развития экологически безопасной и рассчитанной на длительную перспективу энергетики. Можно ожидать, что технология солнечной электростанции башенного типа будет способствовать производству большого количества электроэнергии, концентрированной из солнечного излучения в странах с высокими солнечными ресурсами.

В настоящей работе методом синтеза без применения давления получены новые керамические композиционные материалы на основе SiC/AlN для объемных приемников солнечной энергии, используемых в высокотемпературном оборудовании и солнечной технологии. Композиты SiC/AlN получены с разным содержанием AlN (от 0 до 40 %). Исследовали влияние атмосферы спекания, добавок, темпера-

туры и длительности спекания на процесс спекания и уплотнение керамики. Оценены качество и технические характеристики полученных композитов, выполнен анализ методом рентгеновской дифракции, денситометрический, автоэлектронной сканирующей микроскопии, а также термический. Результаты показали, что разные композиты SiC/AlN, полученные методом спекания без применения давления, имеют максимальную относительную плотность 80 % при 2080 °С при выдержке 1 ч в атмосфере Ar/вакуум с использованием добавок Al + иттрий. Композиты имеют совершенную микроструктуру с однородным распределением и полностью гомогенными твердыми растворами AlN и SiC. По результатам наших исследований, термические свойства композитов SiC/AlN весьма обещающие и позволяют использовать их в солнечной и высокотемпературной индустрии.

ОСОБЕННОСТИ ОБЪЕМНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ МНОГОМЕРНО-АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: nikbardin@mail.ru

© И. А. Бубненко¹, Ю. И. Кошелев¹, Н. Г. Бардин² (✉), А. А. Швецов², Н. Н. Степарева¹,
д. т. н. Н. А. Макаров²

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

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

Значительное количество отечественных и зарубежных публикаций посвящено исследованию композитов типа C/C-SiC с двумя и тремя направлениями армирования, однако мало внимания уделено изучению особенностей силицирования многомерно-армированных УУКМ, например с четырьмя направлениями армирования. Как показывают многочисленные исследования, данные композиты обладают более изотропными свойствами и лишены таких недостатков 2D- и 3D-УУКМ, как, соответственно, низкий предел прочности на межслоевой сдвиг и высокая вероятность вытягивания углеродных нитей вдоль направления Z в процессе эксплуатации. Кроме того, введение дополнительных рядов волокон позволяет увеличить размер каналов в каркасе и получить более высокую открытую пористость, что благоприятно сказывается на объемной пропитке такого материала расплавом кремния при получении карбидной матрицы.

В данной работе согласно технологии получения углерод-углеродной основы, предполагающей пропитку каркаса из углеродных стержней средне-температурным и высокотемпературным пеком с последующими карбонизацией и высокотемпературной обработкой (ПКД+ВТО), пористость 4D-основы для силицирования регулировали количеством циклов ПКД+ВТО, которое варьировалось от 1 до 5. Таким образом, были получены образцы 4D-УУКМ различной пористости, которые были подвергнуты жидкофазной пропитке кремнием в электровакуумной печи.

Результаты анализа фазового состава силицированного материала и расчета степени пропитки

УУКМ кремнием показали, что максимум содержания карбидной фазы (около 30 %) со степенью пропитки около 50 % может быть получен после проведения двух циклов пропитки и карбонизации под давлением. Оптимальными параметрами углерод-углеродной основы для силицирования при этом являются: открытая пористость ~25 %, средняя пористость 1,55–1,60 г/см³, преобладающий диаметр пор 25–50 мкм, средний диаметр пор ~50 мкм. Исследование высоты пропитки 4D-углерод-углеродной основы расплавом кремния в различных направлениях армирования показало, что скорость пропитки УУКМ в направлении X более высокая, чем в направлении Z. Например, при температуре силицирования 1900 °C за одно и то же время (600 с) кремний поднялся на высоту 9,1 см в направлении X и на 8,4 см в направлении Z. Данная тенденция, которая, предположительно, связана с особенностями схемы армирования 4D-УУКМ, а также с неравномерностью усадки матрицы материала в течение процесса карбонизации, подтверждается и при пропитке углерод-углеродной основы органическими растворителями. Зависимости высоты пропитки 4D-УУКМ кремнием от времени силицирования имеют параболический вид: при достижении некоторого времени увеличения высоты поднятия фронта пропитки кремнием не происходит. Это связано, по всей видимости, с зарастанием транспортных пор образовавшимся карбидом кремния, что подтверждается результатами исследования толщины слоя SiC при различных температурах и времени силицирования.

ВЛИЯНИЕ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ЗЕРНА УГЛЕРОДНОЙ ОСНОВЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СРЕДНЕЗЕРНИСТОГО СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: alexshvezcov@gmail.com

© И. А. Бубненко¹, Ю. И. Кошелев¹, А. А. Швецов² (✉), Н. Г. Бардин², Н. Н. Степарева¹,
д. т. н. Н. А. Макаров²

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

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

Мнения различных исследователей по вопросу влияния среднего размера зерна углеродной основы на фазовый состав среднезернистого силицированного графита расходятся. Одни считают, что использование углеродной основы со средним размером зерна менее 50 мкм нецелесообразно, другие — что возможна ее полная пропитка и с меньшим размером среднего зерна углеродной основы. По всей видимости, полной пропитки можно добиться, уменьшая средний размер зерна углеродной основы до определенного значения, которое при постоянстве других параметров может явиться крити-

ческим. Проведено исследование, с помощью которого определили критическое значение среднего размера зерна углеродной основы. Для этого использовали наполнитель на основе искусственного графита со степенью графитации более 0,67. Размеры образцов: диаметр 50, высота 50 мм.

В результате экспериментов установлено, что существует узкий диапазон преобладающего диаметра частиц, равный 18–35 мкм, при котором содержание карбида кремния в силицированном графите составляет около 85 мас. %. Эта зависимость носит экстре-

мальный характер. С одной стороны, происходит интенсивное образование SiC на стенках капилляров за счет высокой удельной поверхности пор, с другой — происходит уменьшение диаметра капилляра, что препятствует дальнейшему проникновению Si по глубине заготовки.

Для управления фазовым составом среднезернистого силицированного графита необходим строгий контроль распределения гранулометрического состава в узком диапазоне зернистостей. Следует отметить, что для образцов разных габаритов из силицированного графита критический размер зерна и, следовательно, диаметра капилляра будет различаться. Это следует из того, что уровень внутренних напряжений, вызванных только градиентом температур в заготовке, прямо пропорционален градиенту температур и характеристическому размеру во второй степени. Такую задачу трудно решить рассевом углеродного порошка на промышленных ситах, минимальный размер ячеек которых менее 50 мкм. Возможным решением является подбор режимов работы различного помольного

оборудования с постоянным контролем получаемого углеродного наполнителя на специальном приборе, позволяющем анализировать распределение гранулометрического состава углеродного наполнителя менее 50 мкм.

Из анализа данных лазерной дифрактограммы распределения частиц по размерам в углеродной шихте для силицирования следует, что в полностью пропитанной заготовке с наиболее высоким содержанием SiC минимальный размер частиц составлял 1–2, максимальный 124–127, средний 37–40 мкм. Возможен также подбор фракционного состава при некотором увеличении среднего размера зерна углеродного наполнителя. В данном эксперименте использовали отношения содержания фракций (50–100) X_1 и (70–150) X_2 на заготовках углеродной основы, максимальный размер зерен графита в которых не превышает 150 мкм. С ростом содержания более крупных частиц относительной фракции X_1/X_2 , которая определяет критический размер в капилляре в углеродной основе, можно получить полностью пропитанный кремнием образец.

ВЯЗКОСТЬ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ОБРАЗОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТЬЮ УНИВЕРСАЛЬНОГО ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩЕГО И ШЛАКООБРАЗУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА Изотерм-1600-B-01

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: vildanov@ogneupor.net

© К. т. н. **С. К. Вильданов**¹ (✉), **А. В. Лиходиевский**², д. т. н. **А. Н. Пыриков**²

¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

² ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

В настоящее время все большее распространение при непрерывной разливке стали получают так называемые «универсальные» теплоизолирующие и шлакообразующие материалы. Термин универсальные означает, что эти материалы сочетают в себе свойства эффективных теплоизоляторов и шлакообразователей. Их применение в отличие от стандартной схемы подачи на металлический расплав шлакообразующего материала, а затем подачи на оксидный или оксифторидный расплав теплоизолирующего материала, очевидно, сокращает количество технологических операций до однократно нанесения универсального материала на расплав.

Требования, предъявляемые к таким универсальным материалам, достаточно жесткие. Во-первых, подплавляющаяся часть универсального материала должна быстро и в достаточном количестве образовывать на поверхности расплава металла оксидную фазу, надежно предохраняющую металл от окислительного воздействия кислорода воздуха. Во-вторых, оставшаяся часть материала должна сохранять твердое сыпучее состояние в течение достаточно длительного времени и играть основную роль как собственно теплоизолятора, предотвращающего потерю тепловой энергии расплава на конвекцию и излучение. В-третьих, ингредиентный состав универсального материала должен быть максимально инертным по отношению к магнезиальной и алюмосиликатной футеровке, например промежуточного ковша. Скорости протекания химических реакций в жидкой фазе многократно превосходят скорости протекания твердо-

фазных реакций, поэтому изучение свойств оксидных композиций в жидкой фазе, образованных компонентами универсального материала, весьма актуально.

Нами впервые измерена вязкость низкоосновных оксидных композиций с содержанием SiO₂ до 80 % и Al₂O₃ до 20 %, образованных неорганической частью универсального материала Изотерм-1600-B-01, разработанного и запатентованного в компании «ОгнеупорТрейдГрупп». Некоторые физико-химические характеристики материала: массовая доля, %: SiO₂ 30–80, Al₂O₃ не более 20, (S + P) не более 0,3, C_{общ} 3–30; влажность не более 1 %, зернистость <7 мм, температура начала размягчения (1500 ± 50) °C, насыпная плотность 170–290 кг/м³.

Вязкость оксидных композиций измеряли на высокотемпературном ротационном электровязкозиметре ЭВИ-K81, сконструированном и изготовленном в Научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского с учетом поправочных коэффициентов, вводимых при измерениях в области высоких значений вязкости (>1000 Пз). Калибровку прибора для низких значений вязкости (<100 П) осуществляли по синтетическому оксидному раствору (шлаку) типа доменного следующего состава, %: CaO 39, SiO₂ 36, Al₂O₃ 15, MgO 10, для значений вязкости выше 1000 П — по расплаву оконного стекла следующего состава, %: SiO₂ 72,8, Na₂O 15,8, CaO 10,5, Al₂O₃ 0,5, FeO 0,2, Fe₂O₃ 0,2. Температурный диапазон измерений был ограничен высокотемпературной областью 1550–1650 °C.

При более низких температурах значения вязкости составляют 104–104,5 П; провести градуировку вискозиметра с приемлемой точностью не представилось возможным. В области высоких температур общая ошибка в измерении вязкости существенно снижается, хотя и составляет в лучшем случае 10 %. Исследуемые составы обладают значительной вязкостью даже в высокотемпературной области, существенно превышающей вязкость доменных шлаков. Высокие значения вязкости оксидного раствора в области относительно низких температур на границе раздела твердая фаза – двухфазная область (жидкость – твердая фаза) позволяют материалу довольно длительное время сохра-

нять твердое сыпучее состояние. При этом тепловые и химические условия, создающиеся на поверхности жидкого металла, формируют небольшой (до 30 мм), но достаточно жидкоподвижный слой оксидного раствора, выполняющего роль защиты жидкого металла от окисления кислородом воздуха.

Такая температурная зависимость вязкости является одним из важных факторов, который в конечном итоге и обеспечивает при надлежащем подборе ингредиентного состава материала рациональное соотношение между жидкой фазой, образованной неорганической частью материала, и его твердой фазой, что и определяет универсальность свойств материала в целом.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩЕЕ ОГНЕЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ

(✉)

E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© С. А. Глазырин¹, д. х. н. Р. А. Апакашев², д. т. н. Н. Г. Валиев², д. т. н. С. Я. Давыдов² (✉),
С. С. Глазырин¹

¹ ООО НПЦ «Уральский инновационный центр энергосбережения», г. Екатеринбург, Россия

² ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

Для предотвращения критического нагревания металлических конструкций под действием источника тепла необходимо использовать специальные огнеупорные составы с теплоизолирующими и огнезащитными свойствами, наносимые на поверхность металлоконструкций. Широкое распространение получили составы защитных покрытий на основе микросфер из боросиликатного стекла в композиции с жидким стеклом, способные выдерживать действие высоких температур. Смеси на основе жидкого стекла также выдерживают непосредственное огневое воздействие. Несмотря на большое количество известных подобных составов, поиск новых термостойких материалов для повышения защитной эффективности покрытий является актуальным.

Цель настоящей работы — разработка эффективного огнезащитного покрытия на основе жидкого стекла и огнеупорных вторичных материалов кварцевого производства с высокими теплоизоляционными свойствами и длительной огнестойкостью. Предложен состав тонкослойного покрытия с тепло- и огнезащитными свойствами, содержащий основу из вакуумированных микросфер боросиликатного стекла и утилизированного вторичного продукта кварцевого производства, неорганическое связующее из смеси натриевого жидкого стекла, огнеупорной глины и высокодисперсного коллоидного раствора SiO₂, а также модифицирующие добавки ZrO₂, MgO, TiO₂ и пластификатор. Вакуумированные микросферы боросиликатного стекла имеют низкую теплопроводность. Применение микросфер необходимо для обеспечения теплоизолирующих свойств тонкослойных покрытий. Включение микросфер в состав основы теплоизолирующего покрытия обеспечивает также высокую текучесть исходной смеси при нанесении, поэтому ее легко разбрызгивать, нагнетать насосом, наносить кистью и т. д. Сферические наполнители благодаря своей форме снижают усадочную деформацию. При высокой концентрации сферы уплотнены, но дальнейшего уплотнения не происходит, как это может случиться с наполнителями неправильной формы в процессе испарения воды.

Для повышения фактической огнестойкости защитного покрытия в настоящей работе использовали вторич-

ный продукт автоклавного производства синтетических кристаллов кварца для электронной промышленности. На основании серии экспериментов с применением рентгеновского энергодисперсионного анализа (растровый электронный микроскоп JEOL, система Analysis Station JED-2300) установлено, что вторичный продукт имеет стабильный химический состав, близкий к составу промышленно выпускаемых алюмосиликатных микросфер АСПМ-400 (ТУ 5717-001-11843486–2004). Алюмосиликаты и силикат кальция, содержащиеся в алюмосиликатных микросферах, а также в побочном продукте, имеют температуру плавления значительно выше, чем температура размягчения синтетического боросиликатного стекла, поэтому дополнительное их введение в состав защитного покрытия повышает его огнестойкость.

Для проведения огневых испытаний использовали стенд с ванной, изготовленной на базе швеллера шириной 150 мм. Для обеспечения устойчивости пламени вокруг стенда была выложена стенка из огнеупорного кирпича высотой 500 мм. Установлено, что огнезащитная эффективность по металлу при толщине сухого слоя покрытия 2,6 мм и приведенной толщине металла 5,8 мм составляет 90 мин (ГОСТ Р 53295). Теплопроводность защитного покрытия определяли методом эталона, используя в качестве эталона металлическую медь. Для отладки методики проводили исследования для шамота ШЛ-0,4. Установлено, что теплопроводность покрытия в нанесенном состоянии при комнатной температуре не превышает $1 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К).

Таким образом, разработано огнезащитное покрытие с высокими теплоизоляционными свойствами и длительной огнестойкостью на основе жидкого стекла, микросфер из боросиликатного стекла и вторичного огнеупорного материала кварцевого производства. Установлены оптимальные параметры состава защитного покрытия, определены его основные эксплуатационные характеристики. Разработанное защитное покрытие является универсальным и рекомендуется для теплоизоляции и огнезащиты металлических, бетонных, кирпичных и других поверхностей.



E-mail: gorlanove@yandex.ru

© К. Т. Н. Е. С. Горланов¹ (✉), Д. Т. Н. В. Ю. Бажин², С. Н. Федоров²¹ ООО «ЭКСПЕРТ-АЛ», Санкт-Петербург, Россия² ФГБОУ ВО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

В системе Ti-B-C-O образуется ряд известных соединений TiB₂, TiC и B₄C, имеющих большое значение для народно-хозяйственного развития. Однако сложность высокотемпературного (1500–2000 °C) производства порошков этих материалов обуславливает их высокую стоимость и накладывает серьезные ограничения на использование в различных отраслях промышленности. В этой связи предпринята попытка снять это ограничение разработкой технологии низкотемпературного синтеза тугоплавких соединений в системе Ti-B-O-C.

Для дополнительной активации карботермического восстановления эндотермического реакционного процесса $TiO_2 + B_2O_3 + 5C \rightleftharpoons TiB_2 + 5CO$ при 1030–1070 °C предварительно разработана и реализована золь-гель технология подготовки (допирования) TiO₂ по схеме: $TiO_2 \cdot xH_2O \rightarrow Ti(OH)_{2-x}F_x \downarrow \rightarrow TiO_{2-x}F_x \rightarrow a-TiO_{2-x}F_x$. Модифицированный фтором оксид титана $a-TiO_{2-x}F_x$ позволял сместить анатаз – рутил-трансформацию $a-TiO_{2-x} \rightarrow r-TiO_2$ (ART) из интервала 700–800 °C в область 800–1100 °C, при которых становится возможным осуществлять синтез оксикарбоборидов титана. В период ART происходит перестройка порядка кристаллической решетки и стимулируется реакционная способность оксида титана $a-TiO_{2-x}F_x$. После допирования исходного аморфного оксида титана в его гелеобразный раствор $Ti(OH)_{2-x}F_x$ последовательно при постоянном перемешивании добавляли остальные компоненты реакционной смеси: H₃BO₃ и углерод в виде сахарозы до различных молярных соотношений $TiO_2 : B_2O_3 : C$. Готовую смесь сушили и нагревали до температур синтеза 1030–1070 °C в водоохлаждаемой герметичной ячейке с возможностью регулировки газовой среды. По окончании выдержки образцы извлекали из реакционной зоны, взвешивали и направляли на рентгенофазовый анализ (излучение Cu K α).

В серии предварительных экспериментов установлено, что при температуре выдержки в разряженной атмосфере до 1000 °C развиваются только первые две стадии восстановления оксида титана $TiO_2 \rightarrow Ti_4O_7 \rightarrow Ti_3O_5$ с начальным переходом к выделению монооксида при 980 °C: $Ti_3O_5 \rightarrow Ti_xO_{1-x}$. С повышением температуры до 1050 °C развиваются конкурирующие процессы формирования промежуточной фазы TiBO₃ и нестехиометрического оксикарида TiC_xO_{1-x} . В общем виде и в составе смеси эти два параллельно идущих процесса можно представить следующим образом: $TiC_xO_{1-x} + 1/2B_2O_3 + 5/2C \rightarrow TiBO_3 + TiC_xO_{1-x} + 3/2CO$.

Дальнейшее восстановление этой смеси при 1050 °C требует достаточных количеств оксида бора и углерода: $2TiBO_3 + zC \rightarrow TiB_2 + TiC_xO_{1-x} + yCO$ ($0 \leq x \leq 1$), $TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + xC \rightarrow TiB_2 + yCO$. При выдержке смеси $TiO_2-B_2O_3-C$ в атмосфере аргона при 1050 °C получен окисленный диборид титана — борат титана TiBO₃, что связано с присутствием кислорода в инертном газе: $TiB_2 + 9/4O_2 = TiBO_3 + 1/2B_2O_3$. В разряженной атмосфере (1–3 кПа) синтезирован TiB₂ со следами недовосстановленного оксикарида титана: $TiC_xO_{1-x} + B_2O_3 + xC \rightarrow TiB_2 + yCO$.

Таким образом, допирование оксида титана фтором позволяет в системе TiO₂-C осуществлять полный цикл фазообразования в ряду Ti_nO_{2n-1} ниже 1000 °C. В системе TiO₂-B₂O₃-C реализовано последовательное фазообразование: $TiO_2 \rightarrow Ti_nO_{2n-1} \rightarrow TiBO_3 \rightarrow TiC_xO_{1-x} \rightarrow TiB_2$ в условиях низкотемпературного синтеза (1030–1050 °C). В зависимости от исходного состава реакционной смеси и конечных условий синтеза по одной технологии могут быть получены отдельные продукты: TiBO₃, TiC_xO_{1-x} или TiB₂.

E-mail:
petr.gudovskikh@Kerneos.com© П. Гудовских¹ (✉), Кр. Вормейер², Ж.-М. Оврей², К. Цеттерстром²¹ ООО «Кернеос», Санкт-Петербург, Россия² Kerneos SA, г. Пюто, Франция

Удаление как «свободной», так и «связанной» воды из плотного огнеупорного бетона — важный шаг при применении бетонов в современных тепловых агрегатах. При этом существует заметный риск повреждения или полного разрушения бетонной футеровки или изделия, так называемого «парового взрыва». Известно, что риск разрушения такого характера существенно выше для бетонов с плотной структурой и очень низкой газопроницаемостью, что не только может привести к экономическому ущербу, но и представлять собой реальную угрозу промышленной безопасности.

В данной работе рассмотрено влияние инновационной добавки REFRAC®MIPORE 20 (MP20) на процесс сушки плотного огнеупорного бетона на основе алюминаткальциевых связующих. Исследования показали, что порош-

кообразная добавка MP20 взаимодействует с гидратационно активными фазами алюминатов кальция, изменяя механизм гидратации и создавая принципиально новую микроструктуру, что существенно увеличивает газопроницаемость бетона уже при температурах выше 100 °C, в то время как, например, традиционно применяемое полипропиленовое волокно становится эффективным только выше 150 °C. Экспериментальные данные свидетельствуют, что новая микроструктура позволяет более эффективно удалять воду при более низких температурах и за счет этого снижать образующееся внутри пор бетона давление пара. Кроме того, в работе показано, как на процесс удаления воды из монолитного огнеупора влияют состав бетона, условия обработки и размер изделия.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ(✉)
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТОКАРБИДКРЕМНИЕВОГО ИСКУССТВЕННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО**© С. В. Зайцев, к. т. н. В. А. Дороганов (✉), к. т. н. Е. А. Дороганов, Т. А. Вареникова
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия

С учетом специфических и постоянно возрастающих требований к металлургическим и другим высокотемпературным процессам необходимо расширение ассортимента огнеупоров и создание новых огнеупорных композитов, способных надежно работать при высоких температурах в агрессивных средах. К таким материалам относятся муллитокорундовые огнеупоры, которые используют в различных отраслях отечественной и зарубежной промышленности, а также огнеупоры на основе бескислородных соединений, в частности на основе карбида кремния, который характеризуется высокими прочностью при комнатной и повышенной температурах и теплопроводностью, отличной износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Один из возможных способов повышения стойкости огнеупорных композитов — объемное модифицирование структуры путем введения в их состав муллитокарбидкремниевого искусственного керамического вяжущего (ИКВ), полученного по технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования коррозионной стойкости огнеупорных материалов, модифицированных ИКВ муллитокарбидкремниевого состава, к воздействию расплавов коричневого стекла и шлака. В качестве сравнительного аналога в работе использовали муллитокорундовые огнеупоры.

Коррозионную стойкость оценивали тигельным методом и по краевому углу смачивания расплавов. Для этого из муллитокорундового ИКВ и заполнителя на основе высокоглиноземистого шамота методами вибропрессования и полусухим формованием были отформованы тигли и образцы в виде плиток, которые предварительно были термообработаны при 1300 °С.

Анализ смачиваемости поверхности показал, что экспериментальные образцы в температурном интервале начала расплавления шлака смачиваются сильнее заводских, а начиная от 1350 до 1400 °С смачиваемость экспериментальных образцов по сравнению с заводскими уменьшается практически в 2 раза. При использовании расплава стекла у лабораторных образцов во всем температурном интервале испытаний краевой угол смачивания выше, чем у прототипа, а при максимальной температуре 1400 °С повышается практически в 2 раза. Результаты оценки взаимодействия расплава и поверхности композита при конечной температуре показали, что в случае использования для испытаний расплава стекла максимальным краевым углом смачивания и, соответственно, максимальной стойкостью характеризуются экспериментальные образцы, сформованные виброформованием. При использовании в качестве корродиента расплава шлака наибольший краевой угол характерен для экспериментальных образцов, сформованных полусухим прессованием. Площадь пропитки экспериментальных образцов расплавом стекла составила 0,5–1,0 %, а прототипа 6–7 %. При использовании в качестве корродиента расплава шлака этот показатель у аналога составил 23–24 %, у экспериментальных образцов не превысил 1,5 %.

Таким образом, экспериментальные образцы более стойкие к воздействию расплавов стекла и шлака, чем традиционные материалы муллитокорундового состава. При этом срок службы огнеупоров, модифицированных муллитокарбидкремниевым ИКВ, может существенно увеличиться.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ(✉)
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ**© С. В. Зайцев, к. т. н. В. А. Дороганов (✉), к. т. н. Е. А. Дороганов, Т. А. Вареникова
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия

Огнеупорные композиты на основе гидравлического вяжущего широко используются для изготовления материалов и изделий, применяемых во многих отраслях промышленности. Наиболее востребованными являются сверхнизкоцементные и ультранизкоцементные бетоны, в которых применяют тонкодисперсные модифицирующие добавки различного состава импортного производства, способствующие улучшению реологических свойств бетонной массы и снижению формовочной влажности. Одной из перспективных добавок в огнеупорные бетоны, по свойствам аналогичной импортным,

может стать дисперсная система на основе искусственного керамического вяжущего (ИКВ) высокоглиноземистого состава. В данной работе изучены исходные свойства импортных добавок на основе табулярного, реактивного и диспергирующего глинозема, а также добавки ИКВ, полученной в лабораторных условиях методом мокрого помола с постадийной догрузкой материала на основе термоактивированного при 1200 °С технического глинозема. Из сопоставительного анализа химического и фазового составов следует, что все дисперсные добавки характеризуются высоким содержанием

ем Al_2O_3 , а их основной кристаллической фазой является мелкокристаллический $\alpha-Al_2O_3$ в виде корунда.

Методом лазерной гранулометрии был проанализирован зерновой состав импортных глиноземистых дисперсных добавок в сравнении с ИКВ. Анализ показал, что средний медианный диаметр d_m импортных добавок составляет 3–10 мкм, коэффициент полидисперсности K_p 3,5–5,8, при этом максимальной концентрацией характеризуются частицы диаметром 4–7 мкм. В то же время ИКВ отличаются высокой степенью полидисперсности ($K_p = 5,7$), их средний d_m не превышает 5,5 мкм, при этом максимальной концентрацией характеризуются частицы диаметром 7–10 мкм. Следует отметить, что отличительной особенностью зернового состава ИКВ является присутствие до 1,0 % частиц диаметром менее 0,1 мкм (100 нм), что существенно повышает удельную поверхность системы.

Далее была проведена сопоставительная оценка влияния исследуемых дисперсных систем на основные физико-механические характеристики образцов огнеупорных бетонов до и после термообработки при 1300 °С. Образцы изготавливали методом выкройки в металлические формы из составов, содержащих 10 % высокоглиноземистого цемента и 90 % полифракционного

корундового заполнителя, в котором тонкодисперсная фракция (<0,63 мкм) заменялась дисперсными добавками в количестве 0,5–10 %. Анализ показал, что введение дисперсных добавок в состав огнеупорного бетона приводит к увеличению плотности образцов на 5–10 % как после сушки, так и после термообработки. Максимальной плотностью (2,95–3,05 г/см³) характеризуются образцы с добавкой ИКВ глиноземистого состава. Следует отметить, что повышение концентрации добавок резко увеличивает (до 4–6 раз) механическую прочность образцов, при этом максимальной прочностью характеризуются образцы с добавкой ИКВ.

Таким образом, при использовании ИКВ в качестве модифицирующей добавки к огнеупорным бетонам происходят более эффективное уплотнение системы и более существенный рост прочности, чем при применении импортных добавок. Из этого следует, что дисперсная система на основе ИКВ глиноземистого состава может быть эффективно использована в качестве аналога импортных дисперсных добавок и может быть рекомендовано для промышленного внедрения.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: zroman7777@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ВОЛОКНА

© К. Т. Н. Р. В. Зубащенко (✉)

ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

Современный уровень развития техники позволяет получать волокна из различных веществ и материалов. Некоторые типы волокон (полимерные, стеклянные, металлические) уже давно и успешно производятся по отработанным технологиям, являясь традиционными материалами. Углеродные и керамические волокна представляют особый интерес на современном этапе развития химической технологии, так как их использование позволяет создавать материалы нового поколения — легкие, прочные, износостойчивые, для службы при повышенных температурах и в агрессивных средах. Волокнистые изделия сочетают высокие теплоизоляционные свойства и удобство применения, их изготавливают в виде матов, листов, войлока, модулей. Волокнистые материалы обладают более высокой термостойкостью по сравнению с ячеистыми и порош-

ковыми пористыми материалами при одинаковой кажущейся плотности.

В работе исследовали термостойкость (1300 °С – воздух) теплоизоляционных изделий муллитового состава (содержание Al_2O_3 не менее 63 %) кажущейся плотностью 1,3–1,7 г/см³. Изделия, сформованные на неорганической связке и обожженные при 1300–1470 °С, состояли из высокоглиноземистого пористого заполнителя и алюмосиликатного волокна ($\sigma_{сж} = 4,0 \div 9,0$ МПа). Испытания показали значительное превышение термостойкости разработанного волокнистого материала по сравнению с термостойкостью ячеистой корундовой керамики ($\rho_{каж} = 1,1 \div 1,3$ г/см³) и позволили рекомендовать освоенные изделия для работы в условиях термоудара (тепловые агрегаты периодического действия) с максимальной температурой эксплуатации до 1500 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: konstanta@ism.ac.ru

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ Ti–В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ В КАЧЕСТВЕ СОВРЕМЕННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© А. С. Константинов (✉), к. т. н. П. М. Бажин, д. ф.-м. н. А. М. Столин

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

Композиционные материалы с титановой матрицей обладают высокой прочностью при комнатной и умеренно повышенной температурах. Керамическое упрочнение

КМ с Ti матрицей может значительно повысить модуль Юнга, предел прочности и сопротивление ползучести. В качестве упрочнителей используют непрерывные и

дискретные волокна, частицы, такие как TiB, TiC, SiC, Al₂O₃ и TiB₂. Бори́ды титана за счет высоких модуля Юнга, предела прочности, превосходной термической и химической стабильности, а в случае с TiB высокого сродства ТКЛР получили в настоящее время широкую популярность у исследователей. Одним из перспективных способов получения металлокерамического композита на основе системы Ti–B является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который характеризуется большой энергетической эффективностью, повышенной чистотой продуктов синтеза и высокой скоростью. Однако высокая пористость композитов после СВС (до 50 %) требует дополнительного высокотемпературного прессования, при котором композит может разрушаться.

В ИСМАНе, в лаборатории пластического деформирования разработан технологический процесс СВС-экструзии, сочетающий горение в режиме СВС со сдвиговым деформированием. Этот метод обеспечивает синтез материала и получение изделия в одной установке и соединяет в себе достоинства как экструзии (возможность получения изделий нужного профиля с минимальной последующей обработкой), так и других СВС-технологий (экономичность, простота оборудования, малое время процесса, отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании, от-

сутствие энергозатрат на внешний нагрев заготовки). Методом СВС-экструзии изготовлены длинномерные материалы на основе TiB–Ti, TiB₂–Ti, TiB₂–Ti–Fe диаметром 3–10 и длиной до 450 мм. В работе показано, что условия деформирования при СВС-экструзии влияют на ориентацию упрочняющих фаз (боридов титана) в материале. На поверхности экструдированного материала волокна TiB, TiB₂ за счет более высоких напряжений, направленных вдоль течения материала и трения о стенки пресс-формы, имеют преимущественно продольную ориентацию. В центральной части образца на материал действуют меньшие по величине напряжения, за счет чего волокна TiB и TiB₂ в меньшей степени выстраиваются по направлению течения материала и ориентируются в двух направлениях.

Полученные керамические материалы были успешно применены для нанесения защитных покрытий методами электроискрового легирования и электродуговой наплавки на различные детали и инструмент, подвергающиеся абразивному износу, а также работающие при повышенных температурах. Установлено, что при нагреве до 1100 °С в материале не происходят структурные и химические изменения, упрочняющая фаза (бориды титана) практически не увеличивается в размерах, не были также обнаружены трещины и поры по всему объему испытываемых образцов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ОПЕРАЦИЙ ЛАЗЕРНОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

(✉)
E-mail: kuzena@post.ru

© Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**, к. т. н. **М. Ю. Фёдоров**, **Е. А. Остриков**
ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

В рамках создания методологической основы технологического обеспечения изготовления прецизионных керамических деталей требуемого уровня точности, качества и надежности выполнен анализ эффективности операций их лазерного фрезерования и сверления. Для отработки этих технологий использовали заготовки из высокоплотной керамики на основе оксидов алюминия и циркония, нитрида и карбида кремния, а также установки, генерирующие непрерывное и импульсное лазерное излучение.

В результате выполненных исследований выявлены высокая интенсивность снятия припуска с керамических заготовок под действием непрерывного лазерного излучения и существенные ограничения этой технологии для формообразования. Эти ограничения связаны с весьма дефектной структурой поверхностного слоя керамики и большим числом сколов на заготовках, произошедших в результате экстремального нагрева локальных объемов керамики. Очевидно, что эта проблема может быть решена путем интенсивного отвода тепла из зоны обработки за счет применения охлаждаемых технологических жидкостей.

Импульсная лазерная технология имеет большие перспективы для формообразования миниатюрных керамических деталей сложной формы. Эффективность этой технологии определяется возможностью бескон-

тактного и периодического удаления локальных объемов керамики в режиме абляции с образованием лунок, размеры которых определяются характеристиками лазерного излучения и свойствами керамики. Разные схемы перемещения лазерного луча и заготовки, легко реализуемые на современных технологических лазерах, дают возможность изготовления базовых (плоскости, отверстия и пазы) и уникальных конструктивных элементов в керамических заготовках при практическом отсутствии сколов. Рациональные режимы импульсного лазерного излучения обеспечивают высокую производительность операций обработки горизонтальных и наклонных поверхностей, пазов разной формы и глубины, а также сверления глухих и сквозных отверстий в керамических заготовках.

Существующие проблемы, связанные с процессом съема материала при импульсной лазерной обработке, могут быть решены на основе научно обоснованного технологического проектирования и обеспечения операций формообразования керамических деталей. В частности, некачественный поверхностный слой, погрешности в размерах и конусность боковых поверхностей, образовавшиеся после снятия основного припуска, исправляются за счет включения в технологический процесс чистовых проходов. Эти проходы выполняют для исправления отклонений от формы,

обеспечения требуемой точности детали и уменьшения дефектности поверхностного слоя керамики. Для интенсификации съема материала при значительном увеличении глубины обработки рекомендовано удаление шлама со дна обработанных полостей с использованием системы продувки и наложением ультразвуковых колебаний в циклическом режиме.

Для уточнения мероприятий по технологическому обеспечению операций лазерного формообразования деталей из разных керамических материалов особое

значение приобретает установление закономерностей физических и тепловых явлений при взаимодействии импульсного лазерного излучения с керамикой, а также влияние на них параметров режима обработки.

Настоящая работа поддерживается Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания МГТУ «Станкин» в сфере научной деятельности (регистрационный номер проекта 9.1372.2017).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: kuzena@post.ru

ЛАЗЕРНАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

© Д. Т. Н. В. В. Кузин (✉), К. Т. Н. С. Ю. Фёдоров, К. Т. Н. М. Ю. Фёдоров, Е. А. Остриков,
М. Р. Портной

ФГБОУ ВПО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

Проблема эксплуатационной надежности керамических деталей и инструментов может быть решена за счет снижения уровня дефектности поверхностного слоя (ПС) после алмазной обработки, а также повышения его способности эффективно сопротивляться образованию структурных дефектов и зарождению трещин при эксплуатации. Для решения этой комплексной задачи в МГТУ «Станкин» создана технология модификации структуры ПС высокоплотной керамики на основе оксида алюминия и циркония, нитрида и карбида кремния с использованием лазерных технологий. Результаты этих исследований показали возможность целенаправленно изменять структуру ПС этих керамических материалов за счет непрерывного и импульсного лазерного воздействия. Однако эффективность этих воздействий значительно различается.

Установлено, что результатом непрерывной лазерной модификации является существенное изменение структуры ПС керамики на глубину, которая зависит от режима обработки и вида керамики. При этом образуются «новые» структурные элементы, в том числе периодические микроструктуры. Однако структурно-модифицированный слой имеет высокую дефектность; в нем обнаружены многочисленные трещины, кратеры, области локального разрушения и расплавления керамики. Другим недостатком этой обработки является то, что ее режимы не позволяют осуществлять «тонкое» управление процессом структурной модификации ПС керамики.

Большие функциональные возможности имеет импульсное лазерное излучение, позволяющее выполнить модификацию структуры ПС разной керамики с обеспечением его стабильных характеристик. В результате изучения физики взаимодействия импульсного лазерного излучения с поверхностью разных керамических материалов выявлены взаимосвязи параметров импульсного лазерного излучения, схем

обработки и свойств керамики с морфологией, структурной дефектностью и шероховатостью поверхности. При исследовании размеров, формы и концентрации «новых» элементов структуры, а также состояния межзеренных границ обнаружены периодические микро- и наноструктуры, отсутствовавшие во внутреннем объеме и поверхности керамики до лазерной обработки.

Определено, что структурная модификация ПС керамики с формированием периодических микро- и наноструктур (благоприятная структурная модификация) влияет на его трещино- и износостойкость позитивно, а с образованием аморфного слоя (неблагоприятная структурная модификация) — негативно. Предложенный механизм реализации благоприятной структурной модификации связал процесс фрагментации ПС керамики с экстремально высокими напряжениями, формирующимися на границах зерен под действием мощного теплового источника — лазерного луча. С использованием этого механизма обоснована возможность управляемой «благоприятной структурной модификации» ПС керамики, на основе которой разработан лабораторный технологический регламент импульсной лазерной модификации ПС режущих пластин из оксидно-карбидной керамики. Испытания этих инструментов подтвердили высокую эффективность разработанной технологии, позволяющей не только «залечивать» дефекты технологического происхождения в ПС высокоплотной керамики, но и формировать структуру ПС, затрудняющую образование эксплуатационных дефектов.

Настоящая работа поддерживается Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания МГТУ «Станкин» в сфере научной деятельности (регистрационный номер проекта 9.1372.2017).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКООГНЕУПОРНОЙ ОСОБОПЛОТНОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

(✉)
E-mail: ukrniio.us@ukr.net

© К. т. н. **К. И. Кущенко**, К. т. н. **Ю. Е. Мишнева**, К. т. н. **Ю. А. Крахмаль** (✉)
ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров им. А. С. Бережного»,
г. Харьков, Украина

В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология высокоогнеупорных особо-плотных корундовых изделий, которая предусматривает изготовление их методами шликерного литья в гипсовые формы, экструзии и литья под давлением из термопластичных масс. Для совершенствования технологии высокоогнеупорных особоплотных корундовых изделий методом шликерного литья исследовано влияние новых сырьевых материалов — глиноземов с высокой удельной поверхностью (8–10 м²/г) и различных целевых добавок на свойства образцов из корундовой керамики.

Установлено, что введение диспергирующей добавки в глиноземистый шликер способствует улучшению его реологических и литевых характеристик, а

упрочняющая добавка приводит к повышению прочности сырца, в результате чего образцы и изделия из корундовой керамики после обжига при 1580 °С характеризуются содержанием Al₂O₃ не менее 99,5 %, открытой пористостью 0 и пределом прочности при изгибе не менее 270 МПа. Высокоогнеупорные особоплотные корундовые изделия, полученные из новых сырьевых материалов методом шликерного литья, соответствуют требованиям ТУ У 26.2-00190503-347:2012 с изм. № 1 и изготавливаются в виде чехлов, труб, тиглей, стаканов (марка КОПМ), а также в виде ступок и пестиков для тонкого измельчения проб различных материалов, кернов для производства кирпича, сопел, пластин (марка КОП) и других изделий для службы при температуре до 1850 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МИКРОСТРУКТУРА И ТКЛР ПРЕССОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Al – 5 % Cu С ДОБАВКАМИ Si₃N₄, B₄C И BN

(✉)
E-mail: alotfy@isis.ru

© **А. Лотфи** (✉), **А. В. Поздняков**, **В. С. Золоторевский**
ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Цель исследования — разработать альтернативный материал для замены алюминиево-кремниевых сплавов, используемых в автомобильной промышленности. Материал разрабатывали, изучая три типа композитов Al – 5 % Cu с добавками B₄C, BN или Si₃N₄ в виде микрочастиц с низким ТКЛР. Для получения композитов компоненты, содержащие 2, 5 и 7 мас. % B₄C, Si₃N₄ и 2,5 мас. % BN, плавил с интенсивным перемешиванием, далее подвергали литью под давлением. Процесс литья под давлением снижал пори-

стость конечных композитов. Композиты состояли из достаточно однородных частиц, распределенных по всему объему матрицы сплава. По результатам исследования микроструктуры и рентгеновской дифракции композитов можно предположить, что на границе между частицами и сплавом могут проходить химические реакции. Самое низкое значение ТКЛР в экспериментах показали композиты Al – 5 % Cu – B₄C (17·10⁻⁶–19·10⁻⁶ °С⁻¹) и (19·10⁻⁶–20·10⁻⁶ °С⁻¹) в интервале 20–100 и 20–200 °С соответственно.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ЛИТЬЯ

(✉)
E-mail: dina-brazhnik@ukr.net

© **В. В. Макаренко**, **Д. т. н. Г. Д. Семченко**, К. т. н. **Д. А. Бражник** (✉), **Е. Е. Старолат**
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина

Композиционные керамические материалы (ККМ) благодаря высоким температуре плавления, стойкости к окислению, прочностным характеристикам, сохраняющимся при повышенных температурах, показателям прочности на растяжение и термостойкости нашли широкое применение для изготовления наиболее ответственных тяжело нагруженных деталей газотурбинных двигателей (рабочих и сопловых лопаток).

В настоящей работе представлены результаты исследований по изготовлению подложек для пайки, эксплуатирующихся в агрессивных средах, в частности потоках ионизированного газа. Исследования

показали, что наиболее оптимальным методом изготовления подложек для пайки является метод шликерного литья в гипсовые формы. При этом рекомендовано проводить измельчение электрокорунда (как основной фазы) до фракции 0,6 мм, а затем вводить модифицированное алкоксидом кремния муллит-кремнеземистое волокно. Поскольку взаимодействие волокна с керамической матрицей при совместном помолу обычно сопровождается его разрушением и потерей армирующих свойств, то нанесение на поверхность волокна кремнийорганического вещества способствует его предохранению от рекристаллиза-

ции и разрушения при обжиге. В процессе термообработки на поверхности волокна образуется тонкий слой химически активного аморфного SiO_2 , способствующий повышению вязкости расплава и сохранению армирующих свойств волокна, особенно муллитокремнеземистого, при более высоких, чем обычно, температурах.

Авторами теоретически обосновано и экспериментально доказано, что применение алкоксида кремния, который поставляется аморфный SiO_2 , не только снижает температуру спекания массы, но и интенсифицирует процесс образования муллита при спекании, обеспечивая самоармирование корундовой матрицы, и, как результат, повышает термостойкость и трещиностойкость материала.

На основании проведенных исследований тепло- и электрофизических свойств ККМ обоснована целесообразность введения вышеуказанных веществ в массы на основе электрокорунда и модифицированного поликристаллического корундового и муллитокремнеземистого волокна в количестве не более 2 мас. % и до 40 мас. % соответственно, что способствует снижению теплопроводности от 12, 5 до 8 Вт/(м·°C). При этом показатели электросопротивления не изменяются и составляют более $1 \cdot 10^{11}$ Ом·м. Данный композиционный керамический материал был рекомендован для работы в потоках ионизированного газа в качестве более дешевой замены известного однородного корундового материала с эвтектической спекающей добавкой или более дорогих материалов типов АБН и БГП, которые изготавливаются методом горячего прессования.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

КАРБИД КРЕМНИЯ КАК ОСНОВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ОГНЕУПОРОВ БУДУЩЕГО

(✉)

E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. Т. Н. В. Н. Макаров¹(✉), И. А. Волежанин¹, В. А. Чуркин¹, Ю. Г. Осинцев²,
К. Т. Н. Ю. В. Холодников³

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

² ООО «КарбоКварц», г. Екатеринбург, Россия

³ ООО СКБ «Мысль», г. Екатеринбург, Россия

Главным условием качества композиционных огнеупоров является использование высококачественного сырья, в частности кремния и композиционных соединений с ним. Одним из таких соединений является карбид кремния, который помимо использования в качестве сырья при производстве огнеупоров может найти широкое применение в ряде стратегических отраслей. Применение карбида кремния в композиционных материалах при производстве огнеупоров может быть значительно более эффективным за счет разработки и использования матричной технологии формирования заданных свойств. Это позволяет создавать готовую продукцию с программируемыми функциональными и физико-механическими свойствами. Уникальные свойства ультрадисперсных порошков карбида кремния обуславливают их применение в качестве различных наполнителей, модификаторов сплавов, для получения специальной конструкционной керамики и защитных покрытий. Однако существующая в настоящее время процедура производства нанокарбида кремния является довольно дорогостоящей.

В настоящее время практически весь ультрадисперсный порошок карбида кремния получают из $\alpha\text{-SiC}$ по многостадийной технологии, включающей дробление, сепарацию и очистку порошка, полученного из материала, изготовленного по методу Ачесона. Главный недостаток этой технологии — невозможность получения требуемой чистоты конечного продукта (содержание вредных примесей не менее 7–9 ppm). В связи с этим актуальной является разработка синтеза ультрадисперсного порошка $\beta\text{-SiC}$ в автономной защитной атмосфере. Карботермический синтез $\beta\text{-SiC}$ проходит при 1400–1600 °C в течение 6 ч. Технически синтез реализуется следующим образом.

В огнеупорный тигель, изготовленный из Al_2O_3 , помещается еще один тигель меньшего размера, изготовленный из графита. В графитовый тигель загружается реакционная смесь $\text{SiO}_2 + 3\text{C}$, после чего тигель закрывается графитовой крышкой. Сверху укладывается двухслойный защитный покров из графита и инертного порошка маршалита до уровня верхнего края основного тигля, что позволяет защитить реакционную среду из тонкого кварцевого порошка SiO_2 и графита от вредного воздействия воздуха и предотвратить окисление. При нагреве образуется дополнительная защитная среда, защищающая от вредного воздействия воздуха. Эта среда представляет собой автономную защитную атмосферу, которая генерирует CO, образующийся в процессе реакции $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$. В результате синтеза образуется продукт — порошкообразный волокнистый наноструктурированный карбид кремния, при этом крупность отдельных частиц составляет в среднем 30–50 мкм, а диаметр волокон 260–310 нм.

Разработанная и предложенная авторами методика базируется на собственных исследованиях и достижениях, при этом реализуется принципиально новая технология. Научная составляющая карботермического синтеза карбида кремния состоит в комплексной совокупности использования высококачественных материалов и специальных технологических ноу-хау.

Применение композиционных материалов, армированных углеводородным волокном (углепластики), или стекловолокном (стеклопластики), или другим наполнителем (базальтовые волокна, тригидрат алюминия, каменная крошка и т. д.), позволяет создавать новые виды огнеупоров, конструктивные элементы и изделия с заранее заданными свойствами. С помощью композитов можно в 1,5–3 раза увеличить ресурс тех-

ники, сократить до минимума потери от коррозии, снизить расход топлива на средствах передвижения. Согласно экспертной оценке, в последующие несколько десятилетий практически половина применяемых в настоящее время материалов будет заменена совершенно новыми; при этом композиционные материалы уже активно применяются. Практически каждый пятый вы-

даваемый в мире патент относится к области, описывающей разработку или изготовление композиционных материалов. За счет практически безграничных возможностей модификации изделия из композиционных материалов уже находят и в ближайшее время еще найдут применение в различных отраслях, в том числе в производство огнеупоров.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КАОЛИНА НА ЕГО СВОЙСТВА

(✉)

E-mail: manushina-1994@mail.ru

© А. С. Манушина (✉), Д. Т. Н. Е. Н. Потапова

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

Каолиновые глины — ключевое и в современных условиях дефицитное сырье, применяемое во многих отраслях промышленности. В основе применения каолинов для производства тонкой керамики, огнеупоров, пропантов, добавок в цемент и оптоволокно лежат термические свойства каолинита. Выше 550 °С структура каолинита необратимо разрушается с формированием рентгеноаморфного метакеолинита, в структуре которого до 830 °С сохраняется ближний порядок, свойственный каолиниту. При 930–1000 °С начинается нуклеация муллита. Остаточный рентгеноаморфный кремнезем переходит в кристобалит при 1250 °С. Термические реакции каолинита могут происходить без плавления, но опыт изучения керамики показывает присутствие контактового расплава, который, с одной стороны, обеспечивает прочность керамических изделий, а с другой — является мешающим фактором в технологических процессах, использующих метакеолин. Метакеолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) — продукт обезвоживания (дегидроксирования) минерала каолинита — относится в настоящее время к одной из самых высокоэффективных пуццолановых добавок. Однако надежные результаты при использовании метакеолина могут быть достигнуты только при оптимальном режиме термообработки каолина. В зависимости от вида и состава каолиновых глин параметры термообработки могут различаться. Поэтому каолин обжигали по разным температурным режимам. Термообработанные образцы, а также исходный каолин и промышленный метакеолин исследовали методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии, а также определяли их истинную плотность методом гелевой пикнометрии.

Анализ полученных рентгенограмм показывает, что при 800 °С и времени изотермической выдержки 120 мин исчезает дифракционное отражение, соответствующее кристаллической фазе кварца, и наблюдается большая высота гало (т. е. в обожженном продукте содержится больше аморфной части, что должно сказываться на активности метакеолина). При анализе ИК-спектров замечено, что интенсивность связи О–Н-групп уменьшается с повышением температуры. Наименьшая интенсивность колебания О–Н-групп наблюдается при обжиге каолина при 800 °С в течение 2 ч, что подтверждает ранее полученные результаты и свидетельствует о наибольшей активности образовавшегося метакеолина.

Методом гелевой пикнометрии измерена истинная плотность метакеолина. При повышении температуры плотность начинает снижаться. Наименьшей плотностью характеризуется состав, обжигаемый в течение 120 мин при 800 °С. Это свидетельствует о том, что образуется более активная разрыхленная структура. Для подтверждения этой гипотезы была определена активность для всех составов. Активность минеральных добавок, т. е. способность связывать гидроксид кальция в присутствии воды при обычных температурах, обусловлена содержанием в них веществ, находящихся в химически активной форме. Наибольшей активностью (360,47 мг/г добавки) обладает метакеолин, полученный при обжиге 800 °С в течение 120 мин. Таким образом, установлено, что оптимальным режимом обжига метакеолина является температура 800 °С и время изотермической выдержки 120 мин.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

КОРУНДОВЫЕ ЛЕГКОВЕСНЫЕ ОГНЕУПОРЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

(✉)

E-mail: ukrmiiio.us@ukr.net

© К. Т. Н. В. В. Мартыненко, К. Т. Н. Н. М. Казначеева, К. Т. Н. Ю. А. Крахмаль, К. Т. Н. К. И. Кущенко (✉)

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

Корундовые легковесные огнеупоры применяют в металлургии, энергетике, нефтехимии и других отраслях промышленности для теплоизоляции печей и других агрегатов, работающих при температурах выше 1500 °С, в том числе в восстановительных средах. Благодаря содержа-

нию Al_2O_3 не менее 95 % такие легковесные огнеупоры используют как в теплоизоляционном, так и в рабочем слое футеровки на контакте с агрессивной газовой средой.

В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» выполнены исследования по доработке технологии корун-

довых легковесных огнеупоров методом полусухого прессования, изготавливаемых институтом (марка КЛА-1,3 по ТУ У 26.2-00190503-335:2011). С использованием добавки отходов производства микропористого гексаалюминаткальцевого заполнителя полусухим прессованием получен корундовый легковесный огнеупор кажущейся плотностью 1,14–1,17 г/см³ с пределом прочности при сжатии 13,6–14,5 МПа, те-

плопроводностью 0,45–0,48 Вт/(м·К) при средней температуре 650 °С и температурой службы 1550 °С. По теплотехническим характеристикам разработанный огнеупор превосходит промышленно выпускаемые изделия марки КТ-1,3 по ГОСТ 5040–2015 и ГОСТ Р 52803–2007. Изготовление корундовых легковесных огнеупоров по доработанной технологии освоено на опытном производстве института.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

НИЗКОЦЕМЕНТНАЯ КАРБИДКРЕМНИЕВАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ

(✉)
E-mail: ukniio.us@ukr.net

© К. т. н. **В. В. Мартыненко**, д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **Л. К. Савина**,
Л. М. Щербак, **Т. Г. Тишина** (✉)

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

В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» исследованы влияние вещественного состава на свойства низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси, зависимость свойств смеси от вида глиноземсодержащего и кварцесодержащего компонентов, вида пластифицирующей добавки и количества добавки тонкомолотого карбида кремния. В результате исследований разработана технология изготовления низкоцементной карбидкремниевой бетонной смеси марки НКБС, содержащей карбид кремния различной зернистости, неметаллургический глинозем, пылевидный кварц, высокоглиноземистый цемент и пластифицирующую добавку. Исследованы растекаемость и прочность структуры низкоцементного карбидкремниевобетона. Установлено, что бетон остается подвижным в

течение 3 ч, а максимальную прочность набирает в течение 50–52 ч после затворения смеси водой.

Низкоцементная карбидкремниевая бетонная смесь характеризуется следующими показателями (средние значения): массовая доля SiC 85 %, Al₂O₃ 11,5 %, CaO 1,35 %; зерновой состав <2 мм; предел прочности при сжатии образцов из бетона после 7 сут твердения на воздухе и термообработки при 110 и 1580 °С (2 ч) 36,0 и 124,0 МПа соответственно. Смесь рекомендуется для футеровки агрегатов и изготовления изделий, работающих в экстремальных условиях — при воздействии высоких температур, химических агрессивных сред, восстановительной среды, например в плавильных печах, топках котлов, миксерах, на линиях разлива металла и др.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

НИЗКОЦЕМЕНТНЫЙ ГЛИНОЗЕМОШПИНЕЛЬНЫЙ ВИБРАЦИОННЫЙ БЕТОН СО ШПИНЕЛЬСОДЕРЖАЩИМ ЦЕМЕНТОМ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

(✉)
E-mail: ukniio.us@ukr.net

© К. т. н. **В. В. Мартыненко**, д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **И. В. Хончик**,
Л. Н. Никулина (✉)

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

В ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного» разработаны состав и технология изготовления низкоцементного глиноземошпинельного вибрационного бетона с использованием шпинельсодержащего цемента. Использование в качестве гидравлически твердеющего вяжущего шпинельсодержащего цемента марки СМА 72 обеспечивает уменьшение примерно 1,5 раза пропитки шлаком образцов, изготовленных из разработанного бетона, и количество алюмомаг-

незимальной шпинели в составе бетона, а также упрощает технологический процесс его изготовления за счет исключения необходимости виброизмельчения шпинели.

Показатели физико-химических свойств разработанного бетона: химический состав, %: Al₂O₃ не менее 90 %, CaO 1,0–2,5 %, MgO 5,0–7,0 %, Fe₂O₃ не более 0,5 %; зерновой состав <6 мм; предел прочности при сжатии после термообработки при 110 и 1450 °С не менее 25 и 85 МПа соответственно. Бетон рекомендуется для футеровки сталеразливочных ковшей.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТОНОВ СИСТЕМЫ Al₂O₃–SiC–C ПРИ ИСПЫТАНИИ НА ШЛАКОУСТОЙЧИВОСТЬ

(✉)
E-mail: pva-vostio@bk.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**¹ (✉), **А. М. Гороховский**², **Л. В. Остряков**²,
М. Н. Дунаева², **А. Ю. Колобов**²

¹ ФГАУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

В инженерном центре ОАО «Динур» выполняются научно-исследовательские работы по улучшению качества, усовершенствованию технологий и разработке новых износостой-

чивых огнеупоров. Объекты данного исследования — новые многофункциональные низкоцементные высокоогнеупорные бетоны на основе неравновесной композиции корунд

– карбид кремния – графит с переменным соотношением компонентов. В качестве корродиента использовали доменный шлак следующего химического состава, мас. %: CaO 34,5, SiO₂ 27,8, MgO 13,0, FeO 0,56, TiO₂ 9,56, V₂O₅ 0,18, S 0,59. Основность шлака 1,21–1,24. Цель работы — определение оптимального вещественного и гранулометрического состава бетона для службы в футеровке главных желобов доменных печей. Шлакоустойчивость определяли классическим тигельным методом путем длительной термообработки при максимальных температурах 1390 (в течение 75 ч) и 1650 °С (в течение 10 ч) в окислительной среде. Расплавостойчивость измеряли по площади коррозии и пропитки огнеупора шлаком в плоскости разреза тиглей.

Во всех образцах в результате испытаний сформировалась зональность, представленная наименее измененной, реакционной и шлаковой зонами. Наименее измененная зона по окраске подразделяется на две подзоны: наружную белого цвета и черную внутреннюю. С повышением температуры испытаний от 1390 до 1650 °С толщина белой подзоны и реакционной зоны увеличивается в 10–15 раз, также многократно возрастает глубина корродированной площади (объема) некоторых образцов. Фазовый состав зон определяли микроскопическим и рентгенофазовым анализами. Для выявления фазово-структурных превращений всех минералов бетона при взаимодействии со шлаковым расплавом проводили детальный структурно-генетический анализ аншлифов с использованием оптического микроскопа «Olympus» (при 1000-кратном увеличении). Ниже кратко изложены главные результаты петрологического исследования.

В белой подзоне произошло полное окисление SiC до SiO₂ по реакции 1: $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ (парциальное давление кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,021$ МПа). В темной подзоне в условиях дефицита кислорода ($P_{\text{O}_2} < 0,021$ МПа) также наблюдается окисление SiC, но исключительно дисперсных частиц (<0,09 мм) и преимущественно по другой реакции: $\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$. Находясь в герметизированном пространстве между плотноспеченной белой подзоной и реакционной (пропитанной шлаком) зоной, парообразный монооксид кремния SiO диспропорционирует (разлагается) по реакции $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ (реакция 2). Конденсат Si отлагается на поверхности частиц углерода (графит и кокс), реагирует с ним с образованием микронных выделений вторичного карбида кремния (β-SiC). Исходный (первичный) карбид кремния представ-

лен гексагональной модификацией в виде α-SiC. Новообразованный β-SiC на поверхности чешуйчатых пластинок графита армирует и упрочняет структуру бетона, так как механическая прочность в β-SiC примерно на 2,5 порядка больше прочности графита (по шкале Мооса твердость графита и SiC 1,0 и 9,5 соответственно).

В реакционной зоне происходили в основном фазово-структурные превращения, обусловленные массообменными процессами огнеупора со шлаковым расплавом. При этом каждый минерал огнеупора подвергался селективному химическому взаимодействию с компонентами шлака в слабовосстановительной высокотемпературной газовой среде. В этих условиях графит почти полностью окислен с выделением CO и CO₂, которые являются активными газовыми корродиентами карбида кремния. В реакционной зоне образцов бетона, испытанных при 1650 °С, установлено псевдоморфное разложение SiC с образованием на месте его зерен рентгеноаморфного углерода (типа сажи), окруженного оболочкой вторичного элементарного кремния. Это явление обусловлено, вероятно, синергетическим воздействием нескольких корродиентов — газовой среды (CO + CO₂) и шлакового расплава, содержащего четырехвалентные катионы (Ti⁴⁺) и свободные анионы кислорода (O²⁻). В этих условиях SiC мелких и средних фракций полностью разлагается по реакциям: $\text{SiC} + \text{CO} \rightarrow \text{SiO} + 2\text{C}$, а SiO распадается на Si и SiO₂. Корунд восстановлению не подвергался, но прореагировал со шлаком с образованием реакционного расплава, из которого кристаллизовались шпинель MgAl₂O₄, бонит CaO·6Al₂O₃ и геленит 2CaO·Al₂O₃·SiO₂.

Устойчивость к агрессивному титансодержащему доменному шлаку минералов снижается в ряду: графит, α-SiC, β-SiC, корунд, стеклофаза (примесная). Восстановление TiO₂ в реакционной зоне происходило в несколько стадий с образованием низших оксидов: TiO₂, Ti₂O₃, Ti₂O₃, TiO. При полном окислении углеродсодержащих компонентов в белой подзоне при 1650 °С трехфазная исходная неравновесная система бетона трансформируется в бинарную: (Al₂O₃–SiC–C) → (Al₂O₃–SiO₂). При этом практически не возрастает пористость, так как потери массы компенсируются значительным приростом объема при окислении SiC и синтезе муллита. На основании результатов материаловедческих исследований скорректированы оптимальный вещественный и зерновой составы компонентов бетонов системы Al₂O₃–SiC–C для износостойчивой футеровки желобов доменных печей и других тепловых агрегатов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: pva-vostoi@bk.ru

УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО БЕТОНА К СИНТЕТИЧЕСКОМУ КОВШЕВОМУ ШЛАКУ

© Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын¹ (✉), М. Н. Дунаева²

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

² ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

Условия службы огнеупорных перегородок в промежуточных ковшах характеризуются циклическим высокотемпературным нагревом (до температуры расплавленной стали), коррозионным и эрозионным воздействием расплавленного синтетического шлака и металла. Для снижения теплотеря зеркало металла покрывают

синтетическим шлаком. Синтетический шлак отличается от конвертерного меньшей основностью и содержанием оксидов железа. Для снижения вязкости и температуры плавления шлака используют плавиковый шпат CaF₂, который обладает повышенной коррозионной способностью к большинству огнеупорных материалов.

Цель исследования — разработка технологии производства высокоглиноземистого бетона для перегородок промежуточных ковшей. Высокоглиноземистый бетон марки ВГБВ должен обладать высокими металло- и шлакоустойчивостью, механической прочностью выше 1600 °С, плотностью и термостойкостью. Прежде всего определена устойчивость двух составов высокоглиноземистых бетонов к синтетическому ковшевому шлаку: бетона С (серийного) и бетона О (опытного). Химический состав ковшевого шлака, мас. %: SiO₂ 9,98, Al₂O₃ 21,0, Fe₂O₃ 0,38, R₂O 0,17, CaO 50,5, MgO 8,0, Δ_{т.прк} 1,71, MnO 2–5, TiO₂ 0,75, F₂ ~5, V₂O₅ 0,5–1,0. Химический состав бетона О, мас. %: SiO₂ 2,8, Al₂O₃ 93,2, Fe₂O₃ 0,47, R₂O 0,13, CaO 1,49, MgO 0,47, Δ_{т.прк} 0,23, TiO₂ 1,21. Химический состав бетона С, мас. %: SiO₂ 3,4, Al₂O₃ 92,1, Fe₂O₃ 0,53, R₂O 0,25, CaO 1,52, MgO 0,51, Δ_{т.прк} 0,29, TiO₂ 1,4. Шлакоустойчивость бетонов определяли тигельным методом при 1390 °С в течение 72 ч. После испытаний оба образца бетона приобрели зональное макростроение с формированием двух зон: наименее измененной (спеченной) и реакционной, пропитанной шлаковым расплавом. Визуально заметной коррозии на контакте огнеупора со шлаком не было.

Минеральный состав зон определяли петрографическим и рентгенофазовым методами. Микроструктура наименее измененной зоны бетона С отличалась большим размером диаметра открытых пор в связи с повышенным содержанием собственной жидкой фазы в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂, что способствовало интенсивному спеканию и коалесценции (укрупнению) пор. Минеральный состав наименее измененных зон практически не отличался от состава исходного бетона.

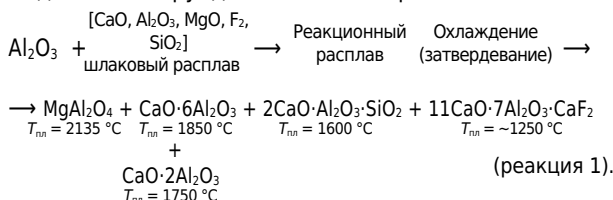
В связи с присутствием фтора в синтетическом шлаке при взаимодействии его с бетонами в их реакционной зоне образуются фторалюминат 11CaO·7Al₂O₃·CaF₂ (назван условно фтормайенитом) и фторсиликат 3CaO·2SiO₂·CaF₂ (аналог природного минерала куспидина).

Минеральный состав реакционной зоны, мас. %, образцов бетона представлен в таблице.

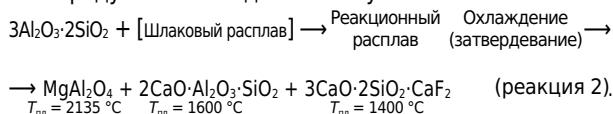
Минерал	Бетон С	Бетон О
Анортит + геленит	15–20	12–15
Стеклофаза	8–10	5–8
Фторалюминат	5–7	3–5
Фторсиликат (Ca ₅ Si ₂ O ₇ F ₂)	30–50	20–30
Шпинель (MgAl ₂ O ₄)	8–10	5–7
Корунд (α-Al ₂ O ₃)	10–30	35–60

В обоих образцах, особенно в образце бетона С, помимо реакций (1) и (2) происходили массобменные процессы по схеме Ж+Т₁ → Т₂, где Ж — расплавленный шлак; Т₁ — твердый огнеупор (корунд); Т₂ — твердые продукты взаимодействия (диалюминат кальция, бонит). Главным реакционным компонентом шлакового расплава, участвующим в роли Ж — CaO, а в роли Т₁ — корунд, при этом (особенно в серийном образце) образуются: CaO·2Al₂O₃ (ΔV = +30,5 %), CaO·6Al₂O₃ (ΔV = +7,5 %). В результате больших объемных изменений возникают сильные внутренние напряжения, вследствие которых реакционная зона (слой пропитки) подвергается интенсивному разбуханию (объемному расширению) с образованием трещин отрыва от наименее измененной зоны. Фактически толщина реакционных зон равна глубине пропитки шлаковым расплавом, которая у образцов бетона О и бетона С составляет 5 и 12–15 мм соответственно. Шлакоустойчивость бетона О хорошая, бетон С более интенсивно прореагировал со шлаком.

Установлены схемы фазовых превращений корунда и муллита со шлаковым расплавом. Продукты взаимодействия корунда со шлаковым расплавом:



Продукты взаимодействия муллита с этим шлаком:



Главным недостатком бетона С является интенсивная глубинная пропитка шлаковым расплавом. Вследствие меньшего диаметра капиллярных (открытых) пор опытный бетон О пропитан шлаковым расплавом всего на 3–5 мм, а на стенках пор формируется своего рода гарнисаж, состоящий из тугоплавких минералов: бонита (T_{пл} = 1850 °С) и CaO·2Al₂O₃ (T_{пл} = 1750 °С). Устойчивость главных минералов огнеупорных высокоглиноземистых бетонов резко снижается в ряду: корунд >> муллит > анортит > стекло. На основании исследований установлена достаточная шлакоустойчивость бетона О для службы в промежуточном ковше.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: ceramika-1@mail.ru

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ВКВС КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА И ЖЕЛОБНЫЕ МАССЫ В СИСТЕМЕ Al₂O₃–SiO₂–SiC–C НА ИХ ОСНОВЕ

© Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹, Д. Г.-М. Н. В. А. Перепелицын²(✉), П. В. Дякин³, К. Т. Н. А. Д. Бураков¹, А. М. Гороховский⁴, Л. А. Карпец⁴, Л. В. Остряков⁴, А. Ю. Колобов⁴, Д. А. Коротаев⁴

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

² ФГАОВ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

⁴ ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) на основе обожженного китайского боксита нашли широкое применение в производстве желобных масс в системе Al₂O₃–SiO₂–SiC–C. Для улучшения

эксплуатационных характеристик набивных желобных масс получены ВКВС композиционного состава на основе боксита, электрокорунда и высокодисперсного плавленого кварца влажностью 11 %. Изучены свойства образцов,

лагаемых в последнее время решений, они не находят широкого применения в промышленности ввиду дороговизны, подверженности абразивному износу и сложности внедрения в действующее производство.

Проведенные исследования с литиевыми электролитами различного состава в электрохимической ячейке с обратной полярностью показывают значительное улучшение физических свойств и эксплуатационных характеристик катодных блоков за счет интеркаляции лития в поверхностные слои. Полученный эффект внедрения лития можно рассматривать в качестве наиболее предпочтительного решения улучшения эксплуатационных и физических характеристик катодных блоков при формировании барьерного антидиффузионного интеркаляционного слоя за счет внедрения атомов лития в межслойную структуру графита.

Во время проведения экспериментов обнаружено, что при нагревании в шахтной печи Li_2CO_3 до 750°C происходит образование оксида лития по реакции $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Во время электролиза расплава Li_2O , а именно при включении источника постоянного тока, в расплаве наблюдается свечение розового цвета. Это явление объясняется эффектом ионизации (анодным эффектом электролиза), когда пары металлического лития под воздействием постоянного тока 10А переходят ионную форму и под давлением паров внедряются в поверхностные слои графита. При структурном изучении поверхности прослеживается граница взаимодействия расплава с образцом. Однако при взаимодействии углеграфитового материала (УГМ) с литием происходит вспучивание поверхности в некоторых зонах, из-за которых образуются разрывы при переизбытке по всей активной площади. Данный эффект от внедрения лития можно объяснить частичной адгезией оксида лития на микропорах УГМ, при этом внедренные ионы лития создают эффект локальных раковин на поверхности. Поверхность в той части исследуемого образца, которая находилась над расплавом во время электролиза при 960°C , не была

подвержена окислению, в отличие от стандартного образца. Вероятно, при возгонке лития из расплава он взаимодействует с кислородом, предотвращая разрушение поверхности исследуемого образца.

Для определения фазы Li_xC_y в исследуемом образце применяли метод порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием картотеки рентгенограмм JCPDS для интеркаляционных соединений лития с углеродом. Для этого отбирали пробы из той части УГМ образца, где происходило непосредственное взаимодействие с расплавом, и из той части, которая находилась над расплавом. Модель образования ионов лития, восстановления лития и его взаимодействия с УГМ образцом до процесса интеркаляции во время электролиза расплава можно представить следующим образом:

- после нагревания электролита Li_2CO_3 до 750°C происходит образование Li_2O по реакции $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
- при 960°C под воздействием тока через электролит $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{O}$ происходит образование ионов лития;
- при нарастающем воздействии и повышении давления паров во время эффекта ионизации атомов лития происходит внедрение в графитированные слои УГМ;
- с увеличением выдержки образцов в электролите при усилении эффекта ионизации возможно внедрение лития в глубину слоистых структур с последующим образованием интеркалятов различного состава.

После изучения полученных результатов на рентгеновском порошковом дифрактометре XRD-7000 фирмы «Shimadzu» выявлено, что в прореагировавшей части содержатся фазы исходных веществ Li_2CO_3 и УГМ (графит). Присутствие Li_2CO_3 обусловлено его неполным протеканием реакции разложения на оксид лития с последующим высвобождением свободного лития в виде металла и ионов. Таким образом, эффект ионизации лития при прохождении тока и воздействии избыточных паров создает условия для внедрения в слоистые структуры графита и упрочнения поверхности катодного блока электролизера.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ПРЕКУРСОР ДЛЯ СИНТЕЗА ПОРОШКА АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

(✉)

E-mail: snnmarina@rambler.ru

© М. О. Сенина (✉), к. т. н. Д. О. Лемешев

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

Одно из перспективных направлений развития современной техники — разработка керамических и композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами. Особый интерес представляют материалы, обладающие помимо высоких механических свойств также оптической прозрачностью в областях от УФ до ИК.

Оптическая керамика из шпинели — материал с исключительной механической прочностью, износостойкостью, химической инертностью, механической и оптической стабильностью вплоть до 1250°C и выше. При создании керамики наблюдается явление наследования последующей фазой структуры предыдущей. Исходные порошки могут содержать агрегаты, в которых при обжиге наблюдается объединение кристаллов, приводящее к аномальному росту кристаллов и неравномер-

ности структуры. Поэтому большое внимание при получении оптически прозрачных керамических материалов следует уделить синтезу исходных порошков.

Целью работы являлось создание прекурсора алюмомагнезиевой шпинели методом соосаждения с последующей термообработкой. Использовали соли $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и раствор аммиака в качестве осадителя. В результате осаждения получен аморфизированный порошок с размером частиц 100–500 мкм. Такой порошок является активным к спеканию, что благоприятно сказывается на дальнейшем синтезе шпинели.

Важным параметром является также температура синтеза. Образование шпинели начинается при $397\text{--}497^\circ\text{C}$. Однако образовавшаяся шпинель находится при этом в чрезвычайно высокодисперсном, почти

аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 697–897 °С. Полученный порошок прокаливали при температурах от 800 до 1300 °С. При 950 °С наблюдается интенсивная кристаллизация фазы шпинели $MgAl_2O_4$. Следует отметить, что, основываясь на литературных данных

и данных предыдущих исследований, проведенных на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева, можно сделать вывод о том, что такой порошок является прекрасным прекурсором для получения оптически прозрачной керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

КОРУНДОВЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ ЗАПОЛНИТЕЛИ С ШИРОКИМ ДИАПАЗОНОМ ГРАНУЛОМЕТРИИ И РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

(✉)
E-mail: sersor_07@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉)

ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

Ряд отраслей промышленности испытывает потребность в пористых корундовых заполнителях, основную массу которых должны составлять специально изготовленные легковесные гранулы с широким диапазоном физико-технических свойств. Они необходимы для создания засыпной теплоизоляции различных промышленных установок с возможностью изоляции пространства сложной конфигурации, для изготовления легких огнеупорных бетонов, фильтров, носителей катализаторов, создания тепловой изоляции поверхности расплавленного металла. Однако в России отсутствует промышленное производство высокопористых корундовых гранул. Единственным источником их получения является дробление корундовых легковесов.

Существенные недостатки многих предлагаемых способов получения пористых корундовых заполнителей — их значительная сложность, малая производительность, высокая энергоемкость и узость фракционного состава. Предлагается получение корундового заполнителя трех типов (полых, пористых и типа керамзит*) методом грануляции формовочных масс на пенополистироле. Изменяя параметры грануляции (угол наклона, частоту вращения и высоту борта тарелки, продолжительность гранулирования), регулировали интенсивность процесса и свойства готового продукта (прочность и насыпную плотность гранул). Процесс окомкования формовочных масс проходит в три стадии: образование зародышей, рост гранул и массообмен между ними. На величину сил сцепления частиц гранулируемого материала существенно влияет их форма. Для получения прочных гранул необходима плотная упаковка частиц, при которой действие сил сцепления осуществляется на максимально возможной поверхности контакта. Подобную упаковку при окомковании образуют частицы сферической формы.

Выбран рациональный состав смеси. За определяющий показатель принимали заданную насыпную плотность гранул при максимальной их прочности. На свойства изделий существенно влияет соотношение между основными компонентами смеси — электроплавленным корундом, молотым техническим глиноземом и пенополистиролом, обеспечивающими наибольший выход гранул фракций 5–10 и 10–20 мм. С увеличением

содержания в гранулируемой массе крупных фракций электрокорунда наблюдается образование более крупных и малопрочных сырцовых гранул.

Зависимость прочностных характеристик гранулята от влажности определяется свойствами твердых компонентов (химико-минеральным и гранулометрическим составами, состоянием поверхности, формой частиц, условиями окатывания и т. п.). Повышение влажности сверх оптимального значения ускоряет процесс грануляции, но вместе с тем ведет к снижению прочности сырцовых гранул. На формовочные свойства масс благоприятно воздействует добавка поверхностно-активного вещества (с. с. б.). Она улучшает гранулируемость без дополнительного увеличения формовочной влажности, поскольку содержащиеся в составе с.с.б. поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности твердых частиц материала, образуют коллоидные адсорбционные пленки гидрофильного характера, способствующие улучшению смачиваемости и подвижности смеси, создавая благоприятные условия для уплотнения масс. Содержащиеся в ней эмульгированные смолы образуют при испарении влаги тонкую пленку клеящего вещества, прочно связывающую частицы смеси. Максимальная прочность обожженных сфер и благоприятное соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм получается при введении добавки с. с. б. плотностью 1050 кг/м³.

Разработан порядок получения керамзитовых и полых корундовых гранул с гранулометрическим составом 5–40 мм, насыпной плотностью 600–1200 кг/м³, пределом прочности при сжатии (в цилиндре) 1,2–7,0 МПа, термостойкостью 5–34 теплосмен (1300 °С – воздух).

Процесс сушки исследовали на гранулах фракций 5–10 и 10–20 мм. Сырцы как на основе электрокорунда (влажность гранул 16,0 %), так и на основе технического глинозема (влажность гранул 42,0 %) укладывали в сушилку слоем высотой 0,03–0,04 м. На гранулах не было замечено появления трещин и других дефектов. Их объемная усадка не превышала 1,5 %. Предел прочности при сжатии высушенных сфер на основе электрокорунда составлял 0,4–0,5 МПа, сфер на основе технического глинозема 0,15–0,20 МПа. Обжиг сырцовых гранул сопровождается пиролизом органических компонентов. Наиболее интенсивное разложение и улетучивание пенополистирола происходят в интервале 250–320 °С, полное удаление остатков органики заканчивается при 420 °С. Скорость нагрева сырцовых гранул должна быть подо-

* В изломе имеет прочную плотную оболочку и вспененную сердцевину.

брана таким образом, чтобы выделяющиеся газообразные продукты успевали диффундировать сквозь стенки материала, не нарушая сплошность его структуры. Обжиг гранул вели в насыпном состоянии слоем различной толщины. При насыпной плотности гранул 600, 800 и 1000 кг/м³ максимальная толщина слоя не должна превышать соответственно 0,15, 0,20 и 0,25 м. Толщина слоя при обжиге полых сфер не должна превышать 0,05 м. Важнейшие характеристики корундовых сфер — размер и форма пор. Использование пенополистирола позволило получить материал с равномерно распределенными порами сферической формы диаметром 0,6–0,8 мм. Для полых гранул характерно наличие одной центральной полости сферической формы диаметром от 3,0 до 16,0 мм.

Эффективная теплопроводность корундовых засыпок существенно зависит от гранулометрии исходных материалов. При низких температурах теплопроводность мало различается и находится в пределах 0,22–0,26 Вт/(м·°C). Выше 300 °C характер температурной зависимости эффективной теплопроводности корундовых засыпок в основном определяется размером их межзерновой пустотности, тесно связанным с гранулометрией. Пере-

нос теплоты при указанных температурах будет осуществляться главным образом посредством лучистого теплообмена, доля которого с увеличением крупности гранул, а следовательно, и межзерновой пустотности возрастает. Следовательно, для снижения теплопроводности засыпки следует уменьшать размер межзерновых пустот, уменьшая диаметр гранул либо создавая более плотные полидисперсные композиции. Наиболее плотная и прочная упаковка зерен заполнителя получается при использовании материала сферической формы. Для фракций мельче 5, 10–20 и 20–40 мм коэффициенты формы гранул составляют соответственно 1,1–1,2, 1,06–1,08 и 1,15–1,17, т. е. близки к сферической.

Введение электрокорунда сильно влияет на свойства материала и гранулометрический состав получаемых зерен. Наполнитель крупностью 60 мкм повышает термостойкость гранул из-за образования вокруг его зерен локальной разрядки термических напряжений. При небольшом содержании наполнителя (до 25–30 %) изменение термостойкости не столь значительно. Полые сферы обладают пониженными значениями прочности и термостойкости.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРОВ В СВИНЦОВОНИОБИЕВОМ РАСПЛАВЕ

(✉)
E-mail: sokolov235@yandex.ru

© Д. Т. Н. В. А. Соколов (✉), К. Т. Н. С. В. Махов, Д. Т. Н. Е. В. Богатырева
ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Сложные кристаллизующиеся стекла с высокой диэлектрической проницаемостью — сиконды, применяются в ряде ответственных изделий, необходимых в современной радиотехнике. В связи с высокой агрессивностью расплавов сикондовых (свинцовониобиевых) стекол их варка осуществляется в платиновых тиглях.

Создание печи с футеровкой из огнеупорных материалов позволит изъять из оборота более 100 кг платины, что существенно облегчит организацию серийного производства сикондовых стекол и конденсаторов на их основе. Выпуск конденсаторов с использованием сикондового материала позволит получить значительный эффект за счет экономии палладия и платины, а также уменьшения энергозатрат вследствие более низкой (на 200–300 °C) температуры обжига по сравнению с конденсаторами из керамики. Учитывая высокую агрессивность свинцовониобиевых расплавов при температуре варки стекла 1440 °C, для коррозионных испытаний были синтезированы плавнелитые высокохромистые огнеупоры системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$, ограниченной содержанием Cr_2O_3 60–93 %, MgO 5–38 %, Al_2O_3 2–10 %. Для улучшения технологичности и повышения плотности изделий в состав огнеупоров вводили оксиды кремния, натрия и циркония, формирующие в их структуре 3–8 % стеклофазы.

Сравнительные коррозионные испытания плавнелитых огнеупоров наиболее технологичных составов, содержащих более 80 % Cr_2O_3 , показали, что они по стойкости в расплаве ситаллизирующегося свин-

цовониобиевого стекла СНМ-1000 превосходят плавный кварц, керамический цирконовый огнеупор, плавнелитый корундовый Кор-95 и бадделеитокорундовый ER 1711 более чем в 10 раз, керамический окиснооловянный в 4–6 раз. Расчетами показано, что использование высокохромистых огнеупоров в кладке варочного бассейна при варке сикондовых стекол обеспечит кампанию ванной печи не менее 10 мес. Другим важным фактором использования синтезированных высокохромистых огнеупоров, кроме коррозионной стойкости, является их способность в результате контактных взаимодействий не изменять заданные электрофизические свойства сикондовых материалов. Проведенными испытаниями по разработанной методике установлено, что по показателям диэлектрической проницаемости и электрической прочности образцы свинцовониобиевого стекла СНМ-1000 после контактных взаимодействий с высокохромистым огнеупором соответствовали регламентированным параметрам.

На основании проведенных исследований для опытно-промышленного опробования технологии получения изделий из плавнелитых высокохромистых огнеупоров рекомендованы два материала: огнеупор ХМГ-81 (Cr_2O_3 81,0 %, MgO 5,0 %, Al_2O_3 9,5 %, SiO_2 3,0 %) и огнеупор ХМГ-84 (Cr_2O_3 84,0 %, MgO 5,0 %, Al_2O_3 2,0 %, SiO_2 7,0 %). Использование этих типов плавнелитых высокохромистых огнеупоров в футеровке ванной печи при получении сикондового стеклового гранулята позволит обеспечить экономию платины и расширить производство конденсаторных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ ПЛИТ И СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ
МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ**(✉)
E-mail: amstolin@ism.ac.ru© Д. ф.-м. н. **А. М. Столин** (✉), к. т. н. **П. М. Бажин**
ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН»,
г. Черноголовка Московской обл., Россия

Композиционные материалы могут быть получены путем магнетронного распыления, электронно-лучевого испарения, вакуумного плазменного напыления, реакционного спекания на воздухе и электротеплового взрыва. Однако эти методы энергозатратны, длительны и включают большое количество технологических операций. Альтернативой является метод свободного СВС-сжатия, сущность которого состоит в сочетании самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и сдвигового высокотемпературного деформирования под действием постоянного невысокого давления (10–50 МПа), что позволяет значительно снизить энергозатраты и упростить процесс получения керамических композитов. К преимуществам метода можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, что способствует к «залечиванию» макротрещин в деформированном материале. Во время свободного СВС-сжатия материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры

живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства.

Методом свободного СВС-сжатия получены плиты и слоистые композиционные материалы различной геометрии из металлокерамических, интерметаллидных материалов, боридов, карбидов, оксидов, материалов на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C и других материалов. Показано, что варьированием исходного состава смеси, технологическими режимами можно получить плиты с заданными характеристиками: повышенной износостойкостью, жаростойкостью и др. Экспериментально определены оптимальные технологические параметры процесса СВС-сжатия при получении компактных пластин сложной геометрии. Проведены фазовый и микроструктурный анализы полученных образцов, испытания физико-химических и механических свойств: прочности, жаростойкости, термостойкости и электросопротивления материалов. Полученные результаты позволяют по-новому подойти к решению проблем получения огнеупорных плит и слоистых композиционных материалов различной геометрии в условиях сочетания процессов СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ВЛИЯНИЕ ЗАМОРАЖИВАНИЯ НА СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ**(✉)
E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt© Д. т. н. **Р. Стонис** (✉), д. т. н. **В. Антонович**, д. т. н. **Е. Шкамат**, **А. Куджма**
Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

При укладке монолитной огнеупорной футеровки тепловых агрегатов в зимний период должен выполняться ряд требований, существенным из которых является поддержание температуры футеровки выше нуля вплоть до ее сушки и первого нагрева. Многолетняя практика показывает, что в ряде случаев после изготовления монолитной футеровки в положительной температуре невозможно избежать последующего замерзания футеровки. Изменения свойств огнеупорного бетона при его замер-

зании изучены недостаточно, что не позволяет адекватно оценить надежность изготовленной футеровки. Цель данного исследования — изучение влияния замораживания на физические и механические свойства различных огнеупорных бетонов после их изготовления в нормальных условиях. В работе представлены результаты исследования физико-механических свойств цементных и бесцементного огнеупорных бетонов в зависимости от циклов замораживания и размораживания.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСКЛИНКЕРНЫХ
ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ**(✉)
E-mail: suvorov8225@yandex.ru© **Д. С. Суворов**¹, **Б. Б. Хайдаров**¹, **И. Н. Мазов**¹, **П. А. Жукова**¹, **Я. С. Салтыкова**¹,
А. К. Абрамов², **В. В. Горчаков**³, к. т. н. **Д. В. Кузнецов**¹ (✉)¹ ФГАОУ ВО «ННТУ «МИСиС», Москва, Россия² ООО НПП «Крона-СМ», г. Новосибирск, Россия³ ООО НПП «Интор», г. Новочеркасск, Россия

Металлургическое производство связано с образованием значительного количества технологических отходов (шлаков, шламов, окалины, пыли газоочистки и др.), которые накапливаются на металлургических

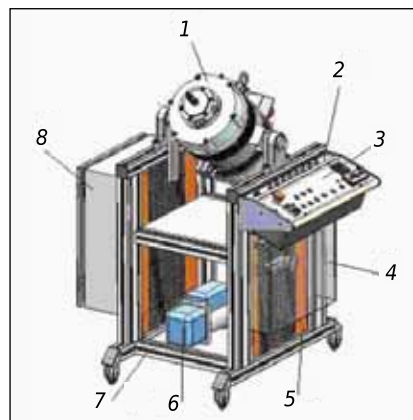
предприятиях, причем совершенствование технологий не всегда сопровождается сокращением объема этих отходов. Основную проблему представляют шлаки, накопленные в виде отвалов — терриконов высотой

до 45–50 м. В России, по некоторым оценкам, только сталеплавильных шлаков накоплено более 250 млн т, они занимают площадь около 1,3 тыс. га. Наибольший объем переработки шлака текущего производства достигнут в доменном переделе. Доменный шлак, как правило, перерабатывается в жидком состоянии, при этом производятся гранулированный шлак, шлаковая пемза или вата.

Одним из перспективных путей применения гранулированных доменных шлаков (ГДШ) является их использование в минеральных вяжущих смесях для гражданского и дорожного строительства.

В настоящее время не существует универсальных технологий, которые бы позволяли энергоэффективно перерабатывать различные шлаки металлургического производства для дорожной и строительной отрасли. В рамках данной работы для измельчения и активации гранулированных доменных шлаков производства НЛМК и Северстали использовали аппараты типа ВЭГ, работа которых основана на принципе вихревой электромагнитной гомогенизации. Важным преимуществом данной технологии являются низкие удельные энергозатраты в случае измельчения относительно нетвердых материалов. Внешний вид лабораторной установки ВЭГ и ее комплектующих представлен на рисунке.

Проведенные исследования показали, что данная технология позволяет получать тонкомолотое минеральное вяжущее на основе ГДШ с существенно меньшими энергозатратами и совместить измельчение с процессом кислотной или щелочной активации. Следует также отметить, что применение данной техно-



Лабораторная установка ВЭГ: 1 — трехфазный индуктор; 2 — панель пневмокоммутации; 3 — пульт управления; 4 — экран монтажной панели; 5 — монтажная панель с пневмоэлементами; 6 — вакуум-насос и (или) компрессор; 7 — стойка установки; 8 — силовой шкаф управления

логии позволяет получать тонкодисперсные шлаковые вяжущие с размером частиц менее 10 мкм и с выходом годного до 95 мас. %, что весьма затруднительно при использовании традиционных технологий измельчения. Марочность разработанного бесклнкерного минерального вяжущего соответствует марке цемента М400–М500. Разрабатываемые материалы могут быть эффективно использованы как материал для изготовления влагостойких изделий для дорожных покрытий (бордюрные камни, тротуарная плитка и др.), укрепления грунтов оснований дорог и аэродромов, а также различного типа микроцементов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ШОС ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ ЛИТЬЕ СТАЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

Неравномерное расплавление ШОС на зеркале металлического расплава ведет к формированию неоднородного по составу и свойствам шлакового расплава, сопровождается неравномерным растеканием расплава по поверхности заготовки, что обуславливает изменение теплопроводящих свойств слоя шлака, образование разрывов шлака и переохлажденных зон на поверхности слитка, сопровождается значительными локальными температурными напряжениями, которые могут превышать прочность формируемой заготовки и приводить к появлению дефектов. Исследован и разработан новый технологический подход сопряжения составов многокомпонентных ШОС со свойствами образующихся шлаковых расплавов, характеризующихся однородным химическим составом с узким интервалом температур плавления. Использование таких ШОС с прогнозируемым лабильным состоянием шлака по зонам кристаллизатора и слитка в перспективе может способствовать повышению качества и снижению брака стальных заготовок.

Коммерческие (промышленные) ШОС характеризуются растянутым интервалом поэтапного расплавления

и формирования расплава из-за неоднородности смеси компонентов, их состава и свойств, влияющих на образование и накопление расплава, температуру и время полного растворения в нем тугоплавких составляющих шлака. Экспериментальное определение этапов формирования расплава из ШОС приведено в табл. 1. При нагревании коммерческих образцов ШОС в среде аргона до 1550 °С и охлаждении установлено разделение ШОС на тугоплавкую и легкоплавкую составляющие. Для примера в табл. 2 приведены физико-химические характеристики тугоплавкой/легкоплавкой составляющих коммерческих ШОС после нагрева до 1550 °С:

Микроструктура тугоплавкой составляющей представляет собой пористый конгломерат с порами размерами 1–50 мкм. Микроструктура легкоплавкой составляющей — закристаллизованный расплав с порами размерами 5–30 мкм. Разделение на легкоплавкую и тугоплавкую составляющую при плавлении ШОС может приводить к формированию неоднородного расплава в кристаллизаторе и вызывать неравномерное растекание расплава шлака по поверхности заготовки, ухудше-

Таблица 1

ШОС	Температура размягчения, °С	Температура образования сферы, °С	Температура полусферы, °С	Температура расплавления, °С
Stollbery ST-C39 H12-1	1005	1061	1086	1104
XBBC-1	1035	1072	1117	1185
SLLC-11	820	883	1034	1085
ГШОС № 14	968	1079	1121	1157
XBBD-1	1015	1058	1079	1112
XBSB-2	1135	1180	1214	1253
BRK-22	1028	1071	1098	1140
K-09	1000	1120	1165	1220
K-1	1085	1127	1175	1238
ГШОС № 8	1010	1035	1083	1120

нию смазки слитка, неравномерному теплоотводу в кристаллизаторе и др., усложняет подбор температурного и временного режимов формирования качественной заготовки слитка.

Температура кристаллизации шлаковых расплавов коммерческих ШОС, образованных при (1250 ± 10) °С, составляет 965–1100 °С: у ШОС для разлива сталей типа IF и низкоуглеродистых 965–1010 °С, у ШОС для разлива перитектических марок стали 1090–1100 °С, у ШОС K09, K-1 и ГШОС № 8 1080–1110 °С. Температура кристаллизации шлакового стекла коммерческих ШОС в зависимости от состава 603–790 °С. Значение краевого угла смачивания в зависимости от температуры, марки ШОС и марки стали варьируется в пределах 40,4–65,3 град и увеличивается в ряду: стали IF (40,4–50,2 град) → низкоуглеродистые (44,5–55,9 град) → перитектические (52,1–64,7 град) → высокоуглеродистые (56,8–65,3 град), что связано с ростом содержания в этих сталях углерода.

Разработанные базовые ШОС основностью 0,85 и 1,05 с однородным химическим составом шлакового расплава и узким интервалом плавления (± 20 °С) находятся в корреляции с термодинамическим представлением о совместном эвтектическом плавлении (и смешении) взаимно сосуществующих систем. Интервал значений краевых углов смачивания стальных подложек при 1450 °С расплавом разработанных ШОС (40,8–63,9 град) аналогичен значениям краевых углов смачивания подложек соответствующих марок стали расплавами коммерческих ШОС. Температура кристаллизации шла-

Таблица 2

Характеристика	K-1	ГШОС № 8	SLLC-11
Массовая доля, %:			
CaO	49,50 / 31,10	46,20 / 32,10	44,10 / 28,10
SiO ₂	38,40 / 38,40	40,70 / 36,40	40,80 / 34,80
Al ₂ O ₃	3,18 / 8,41	2,55 / 7,26	3,56 / 7,14
Fe ₂ O ₃	4,15 / 0,34	2,68 / 0,55	1,87 / 0,33
MgO	0,96 / 1,68	2,23 / 4,02	0,73 / 2,17
K ₂ O+Na ₂ O	1,34 / 10,0	1,51 / 8,13	1,05 / 14,90
F	2,26 / 9,10	3,39 / 11,1	4,59 / 12,20
CaO/SiO ₂	1,29 / 0,81	1,14 / 0,88	1,08 / 0,81
Температура, °С:			
начала	1236 / 1062	1219 / 1016	1201 / 865
плавления			
полного	1462 / 1183	1285 / 1034	1269 / 1052
расплавления			

кового расплава разработанных ШОС 1030–1090 °С, температура кристаллизации шлакового стекла 670–720 °С. Вязкость шлакового расплава при 1300 °С разработанных ШОС для кристаллизатора МНЛЗ 0,125–0,225 Па·с, коммерческих аналогов 0,040–0,404 Па·с, соответственно температуропроводность шлакового расплава при 600 °С $1,25 \cdot 10^{-7}$ – $1,34 \cdot 10^{-7}$ и $1,32 \cdot 10^{-7}$ – $1,61 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Расплавы разработанных ШОС обладают пониженным индексом шлакоразъедания циркониевографитовых и корундографитовых огнеупоров — соответственно 8,8 и 19,2 % (коммерческих 50,4 и 100 % соответственно). Создано научно-технологическое обеспечение для проектирования химического состава, рецептур ШОС и прогнозирования физико-технических свойств образующихся шлаковых расплавов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

АЛЬТЕРНАТИВНАЯ В₄С МИНЕРАЛЬНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ КАРБОНИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: chemic@ya.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов** (✉), к. т. н. **В. В. Козлов**, к. т. н. **Н. В. Арбузова**
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

Добавки в углеродсодержащие огнеупоры В₄С и боридов металлов выполняют функции антиоксидантов, замедляющих и уменьшающих выгорание (газификацию) углерода из материала в условиях воздействия окислительных газовых сред. Действие их объясняют различными механизмами участия в физико-химических трансформациях углеродистой фазы с воздействующей газовой средой и высокой температурой. Исследовано влияние интегрального минерального инги-

битора (ИМИ), вводимого в периклазоуглеродистый огнеупор в количестве 0,25, 0,50, 0,75 и 1,00 мас. %, на его физико-технические свойства в сравнении с добавкой В₄С, вводимой в количестве 0,40 мас. %. Добавку ИМИ синтезировали на основе системы В₂O₃–C–Al в восстановительной среде при 1450 °С. Фазовый состав: Al₂O₃, Al₄O₄C, Al₈B₄C, Al₂O₃. Использовали приготовленный из ИМИ тонкодисперсный порошок с размером частиц менее 63 мкм.

Испытывали образцы размерами 50×50×50 мм, спрессованные под давлением 200 МПа. Термообработку образцов проводили при 300 °С, коксующий обжиг в восстановительной среде при 1000 °С, окислительный обжиг в туннельной печи при 1510 °С. На сырцах и образцах, подвергнутых термообработке, определяли открытую пористость, кажущуюся плотность, предел прочности при сжатии, термостойкость (1300 °С – вода) после коксующего обжига образцов при 1000 °С, высокотемпературный предел прочности при изгибе при 1300 °С на образцах-балочках после восстановительного обжига при 1000 °С (коксование), степень окисления после длительного окислительного обжига при 1510 °С, температуру деформации под нагрузкой. Исследовали периклазоуглеродистые огнеупоры с содержанием графита 14–18–20 мас. %. Ниже рассмотрены физико-технические свойства огнеупоров с 18 мас. % графита.

Введение добавки ИМИ и V_4C влияет на кажущуюся плотность образцов в зависимости от условий их термообработки: 2,88–2,90 г/см³ (сырец), 2,83–2,85 г/см³ (термообработка при 300 °С), 2,76–2,77 г/см³ (обжиг при 1000 °С), 2,38–2,39 г/см³ (окислительный обжиг при 1510 °С). Открытая пористость периклазоуглеродистых огнеупоров больше зависит от условий термообработки: 2,9–3,8 % (термообработка при 300 °С), 9,9–10,2 % (после коксующего обжига), 32,0–32,6 (после окислительного обжига при 1510 °С). Введение ИМИ и V_4C не приводит к существенному изменению предела прочности при сжатии образцов: после термообработки при 300 °С (44–46 МПа), после коксующего обжига (38–41 МПа); после окислительного обжига при 1510 °С предел прочности при

сжатии в зависимости от количества и вида антиокислительных добавок 10–12 МПа.

Эффект от количества добавки (0,25, 0,50, 0,75 и 1,00 мас. %) и ее состава проявляется в повышении высокотемпературного предела прочности при изгибе при 1300 °С по сравнению с составом без добавки (11 МПа) в 1,4 раза (15,3 МПа) с 0,25 мас. % добавки, в 1,7 раза (19,0 МПа) с 0,50 мас. % добавки, в 1,75 раза (19,3 МПа) с 0,75 мас. % добавки и в 2,0 раза (22 МПа) с 1,00 мас. % добавки ИМИ. Введение добавки V_4C в количестве 0,4 мас. % повышает прочность в 2,2 раза — до 24 МПа. Увеличение количества вводимой добавки в огнеупор приводит к значительному повышению термостойкости до 19 теплосмен (1,00 % ИМИ) против 11 теплосмен без добавки ИМИ. Более значительное повышение термостойкости достигается при введении добавки 0,4 мас. % V_4C — до 22 теплосмен. С увеличением содержания добавки ИМИ степень обезуглероживания образцов после окислительного обжига при 1510 °С снижается от 89 до 85 %. У образцов периклазоуглеродистых огнеупоров с добавкой 0,4 мас. % V_4C степень обезуглероживания составляет 85 %. Высокая степень обезуглероживания периклазоуглеродистых огнеупоров с содержанием 14–20 мас. % углерода обусловлена образованием и развитием открытой пористости, которая способствует повышению скорости выгорания графита. Температура начала деформации под нагрузкой всех образцов исследованных составов выше 1720 °С. Таким образом, интегральный многофазный ингибитор и V_4C способствуют формированию высокопрочной, термостойкой микроструктуры огнеупоров с преимущественным размером пор менее 5 мкм (>75 % пор), снижают выгорание углеродистой составляющей огнеупора.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: chemic@ya.ru

О КОМПЛЕКСЕ ФАЗ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА ПЕРИКЛАЗОВЫХ КАРБЕНИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

© Д. Т. Н. С. А. Суворов (✉), К. Т. Н. В. В. Козлов, К. Т. Н. С. Н. Бочаров, К. Т. Н. Н. В. Арбузова
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

Проведены моделирование и расчет химических и фазовых превращений, происходящих в периклазовых карбенированных огнеупорах в присутствии различных фаз, дана оценка их действия в окислительных процессах углерода огнеупора. С использованием принципов минимизации энергии Гиббса рассмотрены процессы эволюции состава газовой фазы в порах огнеупора в зависимости от температуры и установлено влияние фаз на способность газифицировать углерод. В качестве термодинамических условий принято, что фазовый и химический составы находятся в равновесном состоянии или близком к нему. Математический алгоритм позволил рассмотреть не отдельные взаимодействия, а весь комплекс взаимосвязанных реакций веществ в зависимости от параметров состояния (температуры, давления, состава). В качестве газовой среды выбран воздух влажностью 30 %, количество которого варьировалось в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-1} м³/кг, что соотносится с объемом пор в образце. Рассмотренный интервал 298–2400 К соответствует условиям эксплуатации периклазовых

карбенированных огнеупоров с учетом возможных отклонений от их нормированных значений.

Полученные данные свидетельствуют об устойчивости твердых фаз MgO , $MgAl_2O_4$, C , SiC для периклазовых карбенированных огнеупоров. Температура 2124 К (1851 °С) является предельной для совместного присутствия MgO и C . В MgO – C -огнеупоре Al вследствие взаимодействия с кислородом воздуха образует двойной оксид $MgAl_2O_4$:



Азот воздуха, находящийся в порах, связывается с алюминием:

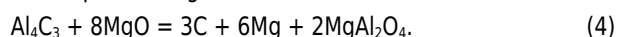


Оставшийся Al образует карбид алюминия:



Образование Al_4C_3 происходит при температуре не ниже 1073 К (800 °С), а $MgAl_2O_4$ — не ниже 1223 К (950 °С). При 1804 К (1531 °С) взаимодействие Al_4C_3 с MgO завершается, в результате чего происходит ре-

генерация твердого углерода, образуются шпинель и газообразный Mg:



Последующий рост температуры приводит к газификации углеродистой составляющей вследствие взаимодействия с MgO наполнителя огнеупора:



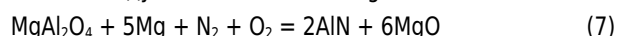
и при 2124 K (1851 °C) углерод, оставшийся после реакций (3) и (4), полностью переходит в оксидную газообразную форму:



Более устойчивый по сравнению с Al_4C_3 AlN при 2070 K (1797 °C) взаимодействует с MgO с образованием шпинели:



Выше 1743 K (1470 °C) в условиях поступления воздуха в огнеупор, когда Al_4C_3 уже перешел в MgAl_2O_4 , O_2 и N_2 из воздуха связываются в MgO и AlN:



и образуется вторичный MgO. Кроме того, вторичный MgO образуется при непосредственном взаимодействии паров Mg с кислородом воздуха при высоких температурах (>1800 K, 1527 °C):



Благодаря присутствию Al и образованию Al_4C_3 окисления и расхода углерода практически не происходит. Лишь в области высоких температур (>1500 K) наблюдается образование незначительного количе-

ства CO, C_2 , H_4 , CH_5 . Выше 1700 K образуется значительное количество газообразных продуктов взаимодействия MgO — в основном паров Mg. Это обусловлено отсутствием свободного кислорода — он связывается с Al, что препятствует образованию слоя вторичного MgO по реакциям (7) и (8).

Выше 1743 K (1470 °C) Al окисляется непосредственно минеральным наполнителем MgO и полностью переходит в шпинель с выходом образующихся паров Mg из реакционного объема, что делает переход необратимым.

Металлический Al меняет состав газообразных продуктов в поровом объеме материала, уменьшает количество углеродсодержащих продуктов газообразных соединений, особенно в интервале 600–1400 °C, пассивирует процесс газификации углеродистой матрицы огнеупора. С увеличением количества углерода возрастает протяженность зоны огнеупора, находящейся в интервале 1400–1600 °C, в котором интенсивно протекают процессы газификации углеродного каркаса огнеупора вследствие взаимодействия с минеральным наполнителем и кислородом воздуха, что приводит к деградации структуры изделия. Металлический Al перестает выполнять защитную по отношению к углероду функцию после достижения системой температуры 1743 K (1470 °C).

После вовлечения в интервале 1890–2070 K всего нитрида кремния в реакцию $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{N}_2$ начинает окисляться и распадаться карбид кремния. Защитные функции по отношению к графиту периклазового карбонированного огнеупора выполняют фазы (компоненты) Al, Al_4C_3 , AlN и SiC.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: chemic@ya.ru

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ МАССЫ И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА ПЕРИКЛАЗОВОГО КАРБОНИРОВАННОГО ОГНЕУПОРА

© Д. Т. Н. С. А. Суворов (✉), К. Т. Н. В. В. Козлов, К. Т. Н. С. Н. Бочаров, К. Т. Н. Н. В. Арбузова
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

При анализе технических решений по вещественному составу масс и способов получения периклазовых карбонированных огнеупоров обнаруживается отсутствие комплексного решения по формированию текстуры масс и структуры огнеупорного материала. Выдвигаются и предлагаются направления, касающиеся улучшения физико-технических и потребительских свойств огнеупоров за счет использования высокой чистоты исходных компонентов, введения антиокислительных добавок, модифицированных графитов, модифицированных фенолформальдегидных смол, пеков, связующих, а также нанодобавок оксидов, карбидов, углерода. В многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный наполнитель в виде крупной, средней и тонкодисперсной фракций, углеродистый ингредиент, антиокислительную добавку, пластификаторы и другие ингредиенты, возникают серьезные технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением ингредиентов в объеме смесей, вызванные изменениями физико-химических свойств образующейся массы по

мере взаимодействия ингредиентов. Это сопровождается существенными колебаниями в физико-технических показателях карбонированных огнеупоров.

В результате проведенных исследований разработаны состав и способ образования массы для периклазовых карбонированных огнеупоров с плотной ненапряженной структурой, повышенной высокотемпературной прочностью, высоким сопротивлением к окислению, что достигается организацией текстуры массы и структуры огнеупора, регулированием распределения антиокислительной добавки и модифицирующих добавок между углеродосодержащим твердым ингредиентом (графитом), коксом углеродной матрицы и огнеупорным зернистым наполнителем полифракционного состава. Сущность способа заключается в том, что в смеситель в поток огнеупорного зернистого наполнителя полифракционного состава в количестве 27–79 мас. % вводят 5–40 мас. % пластифицирующих гранул, 1–3 мас. % композиционного углеродистого пластификатора, компоненты смешивают до полной

пластификации гранул, в смесь добавляют 15–30 мас. % комплексного тонкомолотого наполнителя и продолжают смешение до образования массы с насыпной плотностью 1,5–2,0 т/м³. Массу выгружают из смесителя и подвергают вылеживанию с эвакуацией газовых выделений, после чего формуют изделия.

В работе использован способ формирования гранул, основанный на добавлении к смеси графита, СФП и 18–19 мас. % ингредиентов летучего органического растворителя. Перемешивание массы осуществляется в обогреваемом смесителе. Отличительной особенностью полученных таким образом гранул является их способность пластифицироваться при введении растворителей фенолформальдегидной смолы при температурах, исключающих ее полимеризацию. При добавлении углеродистого ингредиента в виде пластифицирующих гранул в присутствии органического растворителя происходят набухание гранул и их растекание в процессе перемешивания огнеупорного зернистого наполнителя. Это приводит к образованию менее проницаемой структуры, чем при стандартном добавлении компонентов, и отражается на стойкости карбонированных огнеупоров и их окислении: протяженность окислительной зоны у

образцов при гранульном введении компонентов в 1,6 раза меньше, чем при раздельном.

Карбонированные массы, полученные с использованием гранульной технологии, существенно превосходят по насыпной плотности массы, в которые графит и связующее (СФП) вводили раздельно. При этом сформированные из них изделия характеризуются значительно более высоким пределом прочности при изгибе при 1400 °С — более 10,5 МПа.

Разработанный состав и способ образования массы для карбонированных огнеупоров могут быть использованы в технологии производства углеродсодержащих материалов (корундоуглеродистых, алюмопериклазоуглеродистых и др.), модифицированы и трансформированы для безводных виброформованных и литейных бетонов и изделий, а также безобжиговых изделий. Фактические физико-технические показатели опытной промышленной партии периклазовых карбонированных огнеупоров с содержанием углерода 10–11 мас. %: кажущаяся плотность не менее 2,91 г/см³, открытая пористость 2,6±3,0 %, предел прочности при сжатии 61–75 МПа, высокотемпературный предел прочности при изгибе при 1400 °С более 10 МПа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРНЫЙ БЕТОН В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$

(✉)

E-mail: chemic@ya.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов** (✉), к. т. н. **В. В. Козлов, С. В. Михайлов**

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

В настоящее время возрастает интерес к неформованным огнеупорам, в частности к огнеупорным бетонам, особенно к огнеупорным бетонам на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ с высокоглиноземистым цементом в качестве связующей системы, модифицированным различными добавками.

Кажущаяся плотность, общая и открытая пористость, механическая и коррозионная устойчивость монолитной футеровки в значительной степени определяется гранулометрическим и фазовым составами бетонной массы. На кафедре ХТТНиСМ СПбГИ (ТУ) разработано программное решение для моделирования оптимального фракционного состава, который обеспечивает максимальную относительную плотность бетонной смеси, на основе различных методов построения идеальной кривой просеивания с учетом морфологических особенностей применяемых порошков. Созданное программное решение существенно снижает время и стоимость разработки составов и рецептур неформованных огнеупоров.

Разработаны компонентный, фазовый и гранулометрический составы огнеупорного бетона на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ и высокоглиноземистого цемента. Проведен анализ влияния алюмомагнезиаль-

ной шпинели ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) на физические свойства и шлакоустойчивость предложенного бетона. Введение $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ способствует спеканию образцов, упрочнению их матричной структуры, повышению прочности и снижению пористости. Исследованы различные способы введения и синтеза $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ непосредственно в объеме материала. При синтезе шпинели в бетоне, при термообработке в матрице материала формируются микротрещины из-за образования фазы ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) с меньшей плотностью, что неблагоприятно влияет на уплотнение и упрочнение бетона при спекании.

С повышением содержания $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ плотность огнеупорных бетонов сначала возрастает, а затем снижается, пористость, наоборот, имеет экстремуму минимума, а наибольшая плотность и предел прочности при сжатии достигаются при концентрации $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 3 % мас. Максимальная шлакоустойчивость достигается при содержании в бетоне 5 мас. % $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Получены монолитные огнеупорные материалы, обладающие общей усадкой менее 1 %, открытой пористостью 15 %, пределом прочности при сжатии до 100 МПа (после обжига на 1300 °С), с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 71,2$ %, $\text{SiC} > 16,5$ %, $\text{CaO} < 1,2$ % и $\text{MgO} < 1,4$ %.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ СПЕЧЕННЫХ
И ПЛАВЛЕННЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ α - Al_2O_3**

(✉)

E-mail: metogneupor@gmail.com

© И. А. Третьяков, Л. В. Миронова, К. А. Сенчева (✉)

ООО «МетОгнеупор», г. Магнитогорск, Россия

В классическом представлении причина преимуществ спеченных материалов над плавленными кроется в различии структуры, формируемой принципиально разными технологическими процессами производства. Различия в структуре обусловлены главным образом величиной и характером распределения пор в объеме материала. Тем не менее суждение о разнице во внутреннем строении спеченных и плавленных материалов в большинстве работ основывается на исследовании внешней поверхности — распределении открытых пор по размерам.

В настоящей работе исследовали внутреннюю микроструктуру плавленных и спеченных материалов с точки зрения влияния на термостойкость зерна на примере табулярного глинозема и белого плавленого корунда. В качестве исследуемых материалов были рассмотрены по два образца белого плавленого корунда и табулярного глинозема разных производителей, серийно применяющихся в технологии МетОгнеупор. Микроструктуру материалов исследовали с применением электронного сканирующего микроскопа; были определены также кажущаяся плотность, открытая пористость и термостойкость зерновых материалов.

Сравнивая структуру табулярных глиноземов и корундов, фактически присутствующих на рынке, можно сделать вывод, что поровая структура обоих материалов отличается от общепринятого представления, полученного с применением анализа размера открытых пор. Фактические показатели среднего размера закрытых пор табулярных глиноземов оказываются значительно выше: доля субмикронных пор не более 5 %, количество пор более 10 мкм ориентировочно 25–30 %. Микроструктура корундов, напротив, характеризуется меньшим средним размером закрытых пор (3–10 мкм) в отличие от средних величин распределения открытых пор (30–45 мкм). У одного из образцов корунда выявлены микротрещины. Отличие корунда от табулярного глинозема заключается в форме и равномерности распределения пор. В табулярном глиноземе поры сопоставимы по размеру, но распределены более равномерно и имеют форму, близкую к округлой.

При изучении свойств рассматриваемых материалов, влияющих на термостойкость, установлены значительные различия в микроструктуре как табулярного глинозема, так и корунда в зависимости от производи-

теля, что подтверждается различиями в показателях открытой пористости, термостойкости и, по-видимому, определяется нюансами конкретных технологических процессов. Различия заключаются в соотношении количества зерен с разной структурой в общем объеме материала. Но несмотря на принципиально разные технологии производства — спекание и плавление, микроструктуры рассматриваемых табулярных глиноземов и корунда первого производителя не являются кардинально различающимися, что подтверждается практически одинаковыми показателями термостойкости с табулярным глиноземом второго производителя.

Таким образом, уровень термостойкости рассматриваемых материалов зависит от совокупности показателей поровой структуры: количества, размера и равномерности распределения замкнутых пор. Однозначным условием блокировки распространяющихся трещин является замкнутость и равномерность распределения пор. Для табулярного глинозема данное условие выполнить проще в силу особенностей технологии производства. Для создания в корунде закрытой равномерно распределенной пористости требуется достаточно быстрое охлаждение слитка, что трудно выполнимо при его массе более 2 т. Сложно однозначно оценить необходимое и достаточное количество пор, обеспечивающее наивысшую термостойкость, но размер пор, по-видимому, не должен массово превышать 20 мкм. Данное условие выполняется только первым производителем табулярного глинозема и, скорее всего, зависит от оптимальности температурного режима спекания, обеспечивающего одновременное отсутствие неспеченных и перегретых зерен. Для корунда регулирование количества и размера пор представляется сложной, но не невыполнимой задачей, связанной с режимами кристаллизации расплава.

Выявленные различия и сходства структур спеченных и плавленных материалов оставляют открытым вопрос: будет ли сопротивляемость термоциклированию огнеупорной системы определяться структурой и, соответственно, показателями термостойкости зерновых материалов, входящих в ее состав? Практический опыт показывает, что такой зависимости нет. Но для подтверждения или опровержения этих наблюдений требуется продолжение исследований.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УНТ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
ОГНЕУПОРОВ СОСТАВА MgO-C**

(✉)

E-mail: yana-saltykova@mail.ru

© Б. Б. Хайдаров¹, Д. С. Суворов¹, Я. С. Салтыкова¹ (✉), К. Т. Н. Т. В. Ярушина²,
К. Т. Н. Л. М. Аксельрод², К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Огнеупорные материалы применяют практически во всех отраслях промышленности, они обеспечивают эффективное использование технологического оборудо-

вания. Эффективность целых технологических систем во многом зависит от качества и эксплуатационных свойств огнеупорных изделий. В первую очередь это

относится к черной и цветной металлургии, машиностроению, химической и энергетической промышленности. Использование новых высокоэффективных огнеупорных материалов и изделий позволяет значительно снизить удельные расходы и обеспечить стабильность работы тепловых агрегатов.

Одним из наиболее сложных и ответственных типов огнеупорных материалов являются периклазоуглеродистые. В рамках проводимой работы анализируется возможность улучшения эксплуатационных характеристик периклазоуглерода с использованием различных углеродных и керамических наноматериалов. Основной проблемой практического использования наноматери-

алов в промышленности является обеспечение равномерного распределения наночастиц по объему шихты, содержащей частицы различного размера и состава. В рамках работы показана возможность эффективного использования аппаратов типа ВЭГ (вихревое электромагнитное перемешивание) для гомогенного распределения нанодисперсных материалов по объему модельной периклазоуглеродистой шихты. В частности, в лабораторных условиях было показано, что введение углеродных нанотрубок концентрации до 0,1 мас. % позволяет повысить предел прочности при сжатии экспериментальных образцов после коксования при 1000 °С от 27 до 45 МПа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МОДУЛЬНЫЙ ПРИНЦИП КОНСТРУИРОВАНИЯ, ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА НА БАЗЕ «УМНЫХ» СЕГМЕНТОВ

(✉)
E-mail: sc@adelinfo.ru

© С. И. Церман¹ (✉), д. х. н. А. В. Беляков²

¹ ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

В предыдущих совместных исследованиях на производственной базе ООО «Дельта» (группа компаний «Адель») под научно-техническим руководством кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева разработана и внедрена в производство серия новых алмазных инструментов для обработки хрупких неметаллических материалов, не имеющих аналогов в России. В серии статей нами освещены некоторые аспекты конструкции и эксплуатации этих инструментов, напаянных так называемыми «умными» сегментами. В частности, предложен разработанный универсальный сегмент, применяемый для резания огнеупоров. Варьируя количество таких сегментов на отрезном круге (степень заполнения режущего контура), можно оптимизировать применение инструмента для конкретных типов огнеупоров: «твердых» или «мягких», плотных или пористых. В этом случае сегмент, разработанный нами для огнеупоров, можно условно считать инструментальным модулем для конструирования и производства сегментных алмазных отрезных кругов.

Конструктивные особенности разработанных «умных» сегментов позволяют перенести модульный подход с уровня конструкции сегментного инструмента на уровень конструкции (структуры) самого сегмента как элемента отрезного круга. Действительно, при рассмотрении технологии изготовления таких сегментов видно, что она сводится к смешиванию, прессованию и спеканию заранее приготовленных гранул (модулей): режущих, несущих и функциональных. Подход к составу сегментных модулей разработан на основе проведенного анализа сегментов различных произ-

водителей алмазного инструмента. Разработанную конструкцию сегментов можно успешно применять для обработки довольно широкого диапазона хрупких материалов с различными значениями физико-механических свойств: различных типов огнеупоров, керамики, стекла, бетона. Дальнейшее расширение ассортимента обрабатываемых материалов требует увеличения количества конструкций сегментов. В ходе проведенных исследований показано, что эту довольно широкую гамму сегментов можно сконструировать из тех же самых модулей, варьируя всего лишь их содержание в сегментах. Задача подбора «умных» сегментов для инструмента с учетом различных факторов от обрабатываемости материала до характеристик станка и условий обработки сводится к определению так называемого сегментного индекса — соотношения объемов модулей в спеченном теле. Смешивая модульные гранулы в выбираемых соотношениях, можно произвести сегменты различного назначения. Проведены исследования закономерностей сочетания сегментных модулей, а также даны некоторые рекомендации по составлению сегментов из модулей.

Модульные конструкции успешно опробованы в таком инструменте, как отрезные круги, сверла, сменные элементы для обдирки, грубой и тонкой шлифовки огнеупоров, природного камня, бетона, монокристаллов. Для ряда типоразмеров инструмента в ГК «Адель» налажен серийный выпуск. Исследование, с одной стороны, позволяет унифицировать технологию изготовления алмазного инструмента, а с другой — повысить его качество и упростить выбор инструмента для конкретного применения.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ**

(✉)

E-mail: chij@ism.ac.ru

© А. П. Чижиков (✉), к. т. н. П. М. Бажин, д. ф.-м. н. А. М. Столин

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

Керамические материалы в современной промышленности находят широкое применение. Наиболее распространенной является оксидная керамика, в частности керамика на основе оксида алюминия. Такая керамика получила широкое распространение благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности и доступности. Керамика из оксида алюминия является перспективным материалом для получения чехлов для термопар для измерения температуры в агрессивных средах, а также для изготовления струеформирующих сопел для гидроабразивной резки материалов.

Однако современные методы и технологии получения объемных керамических изделий, такие как, например, магнитно-импульсное прессование с последующим спеканием или литье жидкого шликера, являются довольно энерго- и трудозатратными. В качестве альтернативы для синтеза керамических материалов довольно широкое распространение получил метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот метод завоевал свою популярность благодаря таким качествам, как отсутствие потребления электроэнергии для нагрева (процесс идет за счет собственного тепловыделения); использование простого и малогабаритного оборудования (нет необходимости в длительном высокотемпературном внешнем нагреве, в печах с системами нагрева, теплозащиты и терморегуляции); высокая производительность (сгорание происходит за минуты или секунды); высокая чистота продуктов (температура горения составляет 200–4000 К, при ней примеси разлагаются и улетучиваются); широкая гамма материалов (порошки, пористые материалы, беспористые компактные материалы, литые, композиционные, наплавки и покрытия).

В традиционном СВС продукт обычно получается в виде твердого спека или порошка. В ИСМАН был разработан метод СВС-экструзии, который сочетает процесс горения в режиме СВС и последующее интенсивное пластическое деформирование. Такой подход позволяет в одну технологическую стадию получать длинномерные

изделия, например электроды для нанесения защитных покрытий или трубки. Предварительно спрессованная заготовка помещается в пресс-форму, после чего вольфрамовой спиралью инициируется процесс горения. После того как волна горения проходит через весь образец, к заготовке прикладывается давление, и материал через формующую матрицу выдавливается в кварцевый калибр.

В данной работе речь идет о получении керамических полых стержней (трубок) на основе Al_2O_3 методом СВС-экструзии. Объектом исследования являлась исходная порошковая система $B_2O_3-Al-Cr_2O_3$. В ходе процесса горения в системе происходит алюмотермическое восстановление оксида хрома и оксида бора, затем восстановленные хром и бор реагируют между собой. По результатам рентгенофазового анализа при горении исследуемой системы на воздухе конечный продукт содержал фазы оксида алюминия и боридов хрома CrB и Cr_3B_4 . Борид хрома Cr_3B_4 является нежелательной фазой, поскольку является не самым химически стойким соединением хрома с бором в отличие от CrB . Однако рентгенофазовый анализ образцов, полученных в ходе СВС-экструзии, показал, что экструдированные стержни содержат две фазы, а именно Al_2O_3 и CrB . По-видимому, это связано с уменьшением теплопотерь при горении материала в изолированной пресс-форме.

Методом СВС-экструзии были получены трубки диаметром 6 и длиной более 100 мм с внутренним диаметром 3 мм. Результаты изучения микроструктуры полученных стержней позволяют выделить в структуре материала три различные области. Первая область находится у внешнего края образца. В этой области зерна имеют наименьший размер из-за высокой скорости охлаждения, возникающей при контакте материала с холодными стенками калибра. Следующая область находится на внутренней границе образца, рядом с отверстием. Здесь условия теплоотвода не такие резкие, поэтому зерна имеют больший размер. Центральная область является теплоизолированной с двух сторон, зерна здесь имеют наибольший размер.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ПРЕССОВАННЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ A359/(SiC + Si₃N₄)**

(✉)

E-mail: essam@mis.ru

© Э. А. М. Шалаби¹ (✉), А. Ю. Чурюмов¹, М. Т. Абу Эль-хаир², А. Дауд²¹ ФГАОУ «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия² Центральный металлургический R&D институт (CMRDI), г. Каир, Египет

Исследовали термические свойства и износ при трении-скольжении гибридных композитных материалов с матрицей A359 и добавками упрочняющих частиц (SiC + Si₃N₄) в количестве 5, 10 и 15 мас. %, полученных методом литья под давлением. Характеристики износа композитов A359/(SiC + Si₃N₄) изучали под нагрузкой в интервале

20–50 Н при скорости скольжения 2,75 м/с. Установлено, что упрочненные композиты A359/(SiC + Si₃N₄) имели относительно низкую теплопроводность по сравнению со сплавами A359, а их трибологические характеристики продемонстрировали гораздо более высокое сопротивление истиранию, чем сплавы A359. Коэффициенты трения

и температура контактных поверхностей образцов A359/(SiC + Si₃N₄) увеличивались при возрастании содержания (SiC + Si₃N₄). Изучение поверхности износа показало, что образцы композитов A359/(SiC + Si₃N₄) покрывались ок-

сидами железа, которые служили самосмазывающими слоями. Высокая износостойкость композитов A359/(SiC + Si₃N₄) обеспечивает материалу стойкость, позволяющую применять их в автомобилестроительной индустрии.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СВАРКИ ТРУБЧАТЫХ БИМЕТАЛЛОВ

(✉)
E-mail:

© В. Т. Шмурадко (✉), д. т. н. Ф. И. Пантелеенко, д. т. н. О. П. Реут, С. В. Григорьев, А. Ф. Пантелеенко
Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Процесс высокоскоростной автоматической контактной сварки биметаллических трубчатых элементов, например медно-алюминиевых, состоит из механизмов непрерывно-циклического и кратковременного электроимпульсного, теплового и термомеханического нагружения свариваемых металлических фрагментов с применением электроизоляционных деталей. Необходимое условие высокоскоростной и качественной контактной сварки биметаллов — создание высокотемпературных оксидных материалов-диэлектриков с заданным комплексным уровнем свойств. В качестве исходных компонентов для получения высокотемпературных электроизоляторов использовались химические соединения с электрической проводимостью менее 10^{-4} См/м при 1000 °С. К ним относятся простые оксиды Al₂O₃, MgO, SiO₂, Y₂O₃, Sc₂O₃, BeO и их структурные композиции на основе Al₂O₃. За основу базового исходного материала были приняты глинозем и его текущие формы, модифицированные оксидами Mg, Si, Ca, Zr, Y, B, Ba и их комплексами, обладающие преимущественно ионным типом химической связи и проводимости. Основная задача исследования — изучение и формирование в керамических материалах изделий управления набора электротехнических, прочностных механических и термопрочностных свойств. Это управление достигалось структурированием алюмооксидной матрицы с применением таких фазовых сочетаний, как Al₂O₃-MgAl₂O₄; Al₂O₃-3Al₂O₃·2SiO₂; Al₂O₃-ZrO₂ ЧЦ (Y₂O₃, MgO, CaO); Al₂O₃ + CaAl₂Si₂O₈; Al₂O₃ + ZrSiO₄; Al₂O₃ + BaAl₂SiO₈ и др.

Основные этапы структурной инженерии в технологии создания электротехнических материалов-изделий с задаваемыми комплексами свойств включали трибохимическую (механохимическую) жидкостную обработ-

ку керамических порошковых композиций в помольных установках; формование и уплотнение заготовок требуемой геометрии; тепловую обработку и спекание создаваемых материалов-изделий в соответствии с разработанными для них температурно-временными диаграммами спекания. Согласно разработанным технологическим приемам и режимам композиционного структурирования алюмооксидной матрицы в созданных высокотемпературных диэлектриках были сформированы следующие диапазоны показателей свойств: диэлектрические проницаемость 8–10,5; tgδ $1 \cdot 10^{-4}$ – $30 \cdot 10^{-4}$ при 20–1200 °С и 10^8 – 10^{10} Гц; проводимость 10^{-13} – 10^{-8} См/м; электрическая прочность 10–30 МВ/м; предел прочности при сжатии 216–498 МПа, при изгибе 89–121 МПа при содержании в материале пористостью 0,5–7 % 85–90 мас. % Al₂O₃; термостойкость оксидных материалов на основе α-Al₂O₃ и твердых растворов 27–70 термоциклов (1000 °С – вода).

Разработаны, изготовлены и испытаны электроизоляторы двух типоразмеров (диаметром 8 и 9 мм) в режиме контактной сварки трубчатых элементов медь – алюминий, которые затем были использованы в узлах холодильно-морозильных установок. Получены положительные результаты испытаний. В зависимости от поставленных задач срок службы одной пары изоляторов составил 1200–2000 рабочих циклов. Дальнейшая разработка диэлектриков и их активное интегрирование в электротехнические, микроэлектронные системы представляют собой направления эффективного решения как электротехнических (сварочных) задач, так и последовательной микроминиатюризации электронных, компьютерных и других устройств, а также создания СВЧ-диэлектриков для техники двойного назначения.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ВОДНЫХ ШЛАМОВ КАК АЛЬТЕРНАТИВА ДИАТОМИТОВЫМ ТЕПЛОЗАЩИТНЫМ ОГНЕУПОРАМ

(✉)
E-mail:

© И. М. М. Эвайс¹ (✉), М. Уолли², Б. Е. Х. Альанаджули³, Р. М. Элсаадни¹

¹ Центральный металлургический R&D институт (CMRDI), г. Каир, Египет

² Каирская компания питьевой воды, г. Каир, Египет

³ Каирский университет, г. Гиза, Египет

Из египетских водных шламов были получены различные типы новых легковесных огнеупоров, которые можно использовать взамен диатомитовых теплозащитных материалов. Количество шлама оценивается 59000 т/г. При разработке технологии изготовления огнеупорных изделий рассматривали два фактора: температуру об-

жига и содержание добавок кремниевой пыли; в технологическую схему включили прессование отфильтрованного шлама. Полученные теплоизоляционные огнеупорные изделия имеют разную структуру и химические свойства, что, в свою очередь, приводит к неодинаковым эксплуатационным показателям. Открытая по-

ристость и насыпная масса полученных изделий были зафиксированы на уровне 40–73 % и 0,35–0,95 кг/см³ соответственно, тогда как холодная прочность при раздавливании и условный предел прочности на разрыв имели значение 14–60 и 3–7 кг/см² соответственно. Огнеупорность изделий около 1250 °С. Изделия могут быть легко разрезаны ручной ножовкой или таким ручным инструментом, как долото или сверло. Цвет теплоизоляционных изделий обычно светло-коричневый.

Основываясь на полученных результатах, можно отметить, что эти теплоизоляционные огнеупорные изделия занимают особое положение среди высокотемпературных теплоизоляционных материалов, поскольку в них уникально сочетаются теплоизоляционные свойства и способности выдерживать нагрузку. Следовательно, они соответствуют требованиям для футеровки внутренних стенок промышленных печей с рабочей тем-

пературой до 1100 °С и их конструктивная прочность и стойкость достаточны, чтобы противостоять эрозионной и абразивной среде. Ожидается, что эти изделия позволят уменьшить потребление энергии в разных отраслях промышленности. Согласно первоначальным оценкам, процесс производства экономически эффективный и энергосберегающий. Имеющийся в наличии шлам позволяет выпускать на рынок наиболее полный диапазон теплоизоляционных огнеупорных изделий. Шлам на основе измельченных изделий, изготовленный при 900 °С, был успешно применен для очистки воды от наиболее распространенных загрязнителей, таких как фуксиновый краситель, остаточный хром, Pb²⁺ и Ni²⁺. Поскольку полученные материалы являются малозатратными адсорбентами, они могут быть использованы в качестве альтернативы дорогим очистителям в водных растворах и в процессах очистки воды.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

НОВЫЙ ПОДХОД К ВЫПОЛНЕНИЮ ФУТЕРОВКИ АГРЕГАТОВ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ДСП-120 ОМЗ-СПЕЦСТАЛЬ

(✉)

E-mail: lakselrod@magnezit.com

© К. Т. Н. Л. М. Аксельрод¹ (✉), К. Т. Н. Т. В. Ярушина², К. Т. Н. А. В. Заболотский¹, А. О. Мигашкин²¹ ООО «Группа Магнезит», Санкт-Петербург, Россия² ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Сотрудничество специалистов Группы Магнезит и ОМЗ-Спецсталь в совершенствовании дизайна огнеупорной футеровки на основании моделирования термомеханических напряжений, использовании периклазоуглеродистых огнеупоров нового поколения, а также оптимизации состава шлака позволило добиться существенного увеличения стойкости агрегатов сталеплавильного производства: дуговой сталеплавильной печи ДСП-120 и 150-т сталеразливочных ковшей в комплексе с установками внепечного вакуумирования и рафинирования (УВРВ) стали ASEA-SKF и VD/VOD. Разработанные индивидуально для 150-т сталеразливочных ковшей УВРВ и ДСП-120 ОМЗ-Спецсталь схемы футеровки с использованием высококачественных огнеупорных материалов Группы Магнезит в сочетании с высокомагнезиевым флюсом позволили существенно увеличить стойкость футеровки и снизить удельный расход огнеупоров. Испытания в службе трех выполненных по оптимизированному дизайну экспериментальных комплектов футеровки стен и шлакового пояса ДСП-120 ОМЗ-Спецсталь показали максимальную стойкость — 212 плавов при достаточно высокой остаточной толщине футеровки. Испытания в службе шести экспериментальных комплектов футеровки 150-т сталеразливочных ковшей УВРВ, выполненных по оптимизированному дизайну при обработке коррозионно-стойких марок стали в условиях ОМЗ-Спецсталь, показали увеличение стойкости в среднем на 27 %.

Моделирование термомеханических напряжений, возникающих в футеровке ДСП-120, позволило скорректировать дизайн футеровки и печи, и сталеразливочного ковша с минимизацией напряжений. На уровень термомеханических напряжений в футеровке влияет также качество огнеупора:

его вещественный состав и технические характеристики. В качестве основного компонента при изготовлении огнеупоров для обоих агрегатов использовали плавленный периклаз Группы Магнезит. К особенностям этого периклаза относятся: высокое содержание MgO (не менее 97,6 %), крупные кристаллы (70 % кристаллов >500 мкм), высокая кажущаяся плотность (не менее 3,50 г/см³), отсутствие непрерывной прослойки силикатной фазы между кристаллами.

Для повышения устойчивости углеродной составляющей огнеупоров к окислению, а также их микроструктуры к механическому воздействию металлошлакового расплава матричную часть усилили функциональными добавками, а в качестве связующей системы использовали жидкую новолачную смолу с высокой степенью полимеризации. Периклазоуглеродистые изделия характеризовались повышенной стабильностью объема в температурном диапазоне от 20 до 1500 °С.

Результаты исследования образцов периклазоуглеродистых изделий после службы в дуговых сталеплавильных печах и в сталеразливочных ковшах сталеплавильного комплекса ДСП-120 показали, что важнейшую роль в процессе износа играют не только размер кристаллов периклаза и его структурные особенности, но и вещественный состав матрицы, качество углеродного связующего, графита, а также другие показатели, определяющие устойчивость к факторам износа. Исследования периклазоуглеродистых огнеупоров после службы в шлаковом поясе сталеразливочного ковша подтвердили, что конечная фаза износа огнеупора носила механохимический характер и процесс вымывания зерен периклаза из окислившегося огнеупора опережал процесс взаимодействия шлака с компонентами матрицы в межзеренном пространстве.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ
В УСЛОВИЯХ ККЦ № 2 АО «ЕВРАЗ ЗСМК»**(✉)
E-mail:
Tatyana.Ermokhina@evraz.com© **А. В. Амелин, А. В. Календа, Т. Ю. Ермохина** (✉)
АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк, Россия

Описан опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ № 2 ЕВРАЗ ЗСМК. Показаны существующая технология, виды ремонта футеровки. Сообщается о последовательности перевода технологии оснащения сталеразливочных ковшей шиберами

затворами типа «книжка» оборудования фирмы «Knoellinger», а также о применении технологии SHOT-кретирования для ремонта рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей. Представлено описание перспективных технологий в 2017 г.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ И ВЫСОКООСНОВНЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ
ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЗЕРКАЛА МЕТАЛЛА
В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ И ЧУГУНОВОЗНЫХ КОВШАХ**(✉)
E-mail: mail@izometica.ru© **А. П. Богун** (✉)
ООО «ИЗОМЕТИКА», г. Воронеж, Россия

Обобщен опыт промышленного применения специализированных теплоизолирующих смесей (ТИС) для утепления зеркала металла (шлака) в сталеразливочных и чугуновозных ковшах. Приведены данные по изменению теплотер в процессе выдержки металла до начала разливки на МНЛЗ (или в слитки) либо до начала слива чугуна в миксер или его разливки в чушки. В условиях современных «малошлаковых» процессов внепечной обработки стали (ВОС) выделены акценты текучести засыпки при ее вводе, особенно на сталеразливочных ковшах малой (30–100 т) и средней вместимости (100–160 т). Применительно к утеплению металла в чугуновозных ковшах выделены аспекты уменьшения основности покровных шлаков при снижении температуры чугуна, вызывающие повышение их вязкости и возможное загущение.

Дана общая оценка известных способов разжижения чугуновозных шлаков в ковшах для обеспечения нормального слива ковшей в миксер. Основные выводы:

- применение ТИС в сталеразливочных ковшах МНЛЗ способствует стабилизации температурно-скоростного режима разливки на МНЛЗ, получению заданного ка-

чества металлопродукции и снижению ряда ресурсо- и энергосоставляющих затрат калькуляции производства стали;

- использование ТИС для сталеразливочных ковшей при разливке стали в слитки способствует повышению выхода «годных» слитков, разлитых сифоном;

- утепление зеркала металла (шлака) в чугуновозных ковшах имеет ряд технологических и технико-экономических преимуществ перед «шлакоразжижающими» технологиями; особенно актуально в условиях ужесточения требований к оборачиваемости чугуновозных ковшей и степени их налива в условиях конкретных производств.

Актуальность работы — в необходимости снижения теплотер через зеркало металла в сталеразливочных и чугуновозных ковшах и сокращения затрат по калькуляции производства. Новизна работы: обобщение многолетнего опыта исследователей СНГ по различным вариантам использования ТИС для сталеразливочных ковшей и технологиям утепления (разжижения) покровных шлаков в чугуновозных ковшах. Адаптация технологических свойств ТИС в условиях малошлаковых процессов ВОС.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ПРИМЕНЕНИЕ ИЗВЕСТКОВО-СИЛИКАТНЫХ
И ИЗВЕСТКОВО-ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПЛАВЛЕННЫХ РАФИНИРОВОЧНЫХ
ФЛЮСОВ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ**(✉)
E-mail: mail@izometica.ru© **А. П. Богун** (✉), **Н. А. Годынский**
ООО «ИЗОМЕТИКА», г. Воронеж, Россия

Обобщен опыт промышленного применения плавленных рафинировочных флюсов для внепечной обработки стали (ВОС). Показан ряд технологических процессов по ВОС ответственного назначения с применением плавленных флюсов собственного производства. Приведены данные по параметрам десульфурации и изменению дорогостоящих составляющих производства при ВОС. Актуализованы современные

требования по ограничению прихода неметаллических включений вследствие «вторичного» газонасыщения и увеличения расхода «сильных раскислителей». В условиях «малошлаковых процессов» ВОС выделены технологические варианты применения плавленных известково-глиноземистых флюсов для снижения газопроницаемости покровных шлаков. Приведены рекомендации разработчиков и произво-

дителей АКП по шлаковому режиму доводки стали на АКП с разными вариантами раскисления металла Al и Si. Из практики использования при ВОС флюсов производства компании «Kerneos» выборочно приведены данные по снижению загрязненности неметаллическими включениями проката на строительном и шарикоподшипниковом сортаменте.

Основные выводы:

- применение флюсов повышает кинетику процессов десульфурации при ВОС и сокращает длительность их проведения;

- формирование легкоплавкой «подложки» на основе известково-глиноземистых флюсов снижает вторичное газонасыщение и загрязненность металла неметаллическими включениями, даже высокоуглеродистого сортамента;

- снижение расхода CaF_2 за счет использования флюсов способствует повышению стойкости футеровки сталеразливочных ковшей.

Актуальность работы — ужесточение требований потребителя металлопродукции к загрязненности неметаллическими включениями все большего количества групп проката.

Новизна работы — обобщение многолетнего опыта исследователей СНГ по различным технологиям использования синтетических шлаков для адаптации шлакового режима к современной технологии доводки на АКП (вакууматорах); адаптация физических и технологических свойств покровных шлаков в ковше при их минимальном расходе (10 кг/т) на АКП за счет использования алюминатов кальция для поддержания необходимого содержания Al_2O_3 и быстрого эвтектического взаимодействия.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: toch56@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ОГНЕУПОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРИЕМНОЙ КАМЕРЫ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША НА РАБОТУ МНЛЗ

© Д. т. н. **К. Н. Вдовин**, **Василий В. Точилкин** (✉), **Е. А. Мельничук**

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

Представлены новые компоновки элементов приемных камер промежуточного ковша (ПК) симметричных и несимметричных (одно-, двух- и многоручьевых) МНЛЗ. Проведено моделирование работы конструкций оборудования ПК в процессе прохождения металла. Математическая модель описывает движение жидкого металла в ПК. При ее составлении использованы следующие уравнения: Навье – Стокса, неразрывности потока, конвективной диффузии. Показано существенное влияние новых компоновок системы распределения потоков стали и конструкций ее элементов на параметры потока металла в одно-, двух- и многоручьевых ПК МНЛЗ и на удаление неметаллических включений (НВ). Совершенствование огнеупорных изделий приемной камеры для рационального формирования потоков металла создает условия для повышения качества разливаемой стали. Созданы новые компоновки приемной камеры одно- и многоручьевых МНЛЗ на базе ме-

таллоприемника с пространственно-ориентированными отверстиями: в одну сторону — для одноручьевого ПК и в две стороны — для многоручьевых МНЛЗ. Применение в ПК одно- и многоручьевых МНЛЗ элементов разработанной системы распределения потоков стали обеспечивает гашение интенсивных скоростных поверхностных потоков в приемной камере ПК, позволяет обеспечивать рациональное движение потоков стали со скоростями ниже максимально допустимых (0,16 м/с). Это создает стабильность разлива и повышение качества разливаемого металла благодаря уменьшению количества НВ, попадающих из ПК одно- и многоручьевых МНЛЗ в кристаллизатор. Все это позволяет повысить качество выпускаемой непрерывнолитой заготовки на МНЛЗ. Конструкции огнеупорных изделий с пространственно-ориентированными отверстиями прошли промышленное испытание на одно- и многоручьевых МНЛЗ.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: toch56@mail.ru

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ КОНСТРУКЦИЙ СИСТЕМЫ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫЙ КОВШ – ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОВШ МНЛЗ

© Д. т. н. **К. Н. Вдовин**¹, **В. И. Умнов**², д. т. н. **В. В. Точилкин** (✉)

¹ ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

² ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

Рассмотрено огнеупорное оборудование системы сталеразливочный ковш — промежуточный ковш МНЛЗ. Разработаны конструкции элементов устройства для защиты струи металла при разливке стали из сталеразливочного ковша (СРК) в промежуточный ковш (ПК). Рассмотрены конструкции устройства с применением вставок из пластичных огнеупоров, предотвращающие прохождение воздуха в струю металла при разливке и обеспечивающие рациональные параметры подачи аргона в кольцевую выемку огнеупорной трубы. Пред-

ставлено модернизированное устройство для защиты струи металла. Отличительная особенность — выполнение нижней торцевой поверхности прокладки в виде наклонной конусной поверхности, прилегающей к стакану. Рациональное расположение нижней торцевой поверхности прокладки над кольцевой выемкой позволяет обеспечить подачу аргона по всей поверхности трубы в зоне кольцевой выемки и оптимальную отсечку воздуха. Кроме того, надежная фиксация трубы в стакане, а также осевая центровка полостей обеспе-

чивают в процессе разливки формирование струй металла технологически заданной конфигурации без нарушения сплошности. При этом исключаются боковые смещения струй металла в трубе и размывание огнеупора трубы. Это позволяет также повысить качество разливаемого металла за счет исключения попадания в него частиц огнеупорных материалов. В результате обеспечивается стабильность процесса разливки и повышение качества разливаемого металла. Отмечены особенности пневматической системы подачи аргона в

устройство. Разработаны аналитические зависимости по определению параметров подачи аргона для эффективной работы системы СРК – ПК, оснащенной защитной трубой для различных сталеразливочных ковшей, устанавливаемых на МНЛЗ. Совместная подача аргона как в стык устройства для защиты струи металла, так и в элементы ПК (пороги, перегородки) позволяет решить задачу комплексной подачи аргона в элементы ПК. Все это обеспечивает стабильность разливки и повышение качества металла, разливаемого на МНЛЗ.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ВИДЕНИЕ ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ В ЗАПЛЕЧИКАХ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

(✉)

E-mail:

Daria.Petrukhina@sevenrefractories.com

© К. т. н. **Э. А. Вислогузова, Л. Фолько, Р. А. Чеглов** (✉), **Дж. Палмизано**

Компания «Севен Рефракториз», Санкт-Петербург, Россия

Доменная печь (ДП) является одним из наиболее длительно эксплуатируемых агрегатов для выплавки жидкого металла. В последние десятилетия наблюдается тенденция увеличения производительности ДП. В рамках кампании эксплуатации ДП в результате взаимодействия движущихся продуктов плавки с футеровкой изначальный оптимально рассчитанный профиль претерпевает значительные изменения. Особенно это проявляется в нижней части шахты — в зоне заплечиков ДП, в которой интенсифицируется процесс образования металла, ускоряется движение продуктов плавки. Неравномерный и интенсивный износ футеровки нарушает термодинамические условия ДП, что затрудняет ее дальнейшую эксплуатацию и управление технологическими параметрами плавки и в дальнейшем приводит к необходимости преждевременной замены футеровки с остановкой печи и потерями производства. Таким образом, решение вопроса увеличения производительности ДП невозможно без повышения стойкости футеровки нижней части шахты путем улучшения качества применяемых огнеупорных материалов.

Огнеупоры в зоне заплечиков помимо вышеназванных факторов испытывают значительные, длительные по времени механические нагрузки от столба шихты, опирающегося на футеровку этой зоны. Поэтому материалы для футеровки в этой зоне должны обладать высокими показателями прочности при высоких температурах, не деформироваться, т. е. быть устойчивыми к ползучести. Традиционно для футеровки зоны заплечиков используются формованные огнеупоры среднеалюмосиликатного состава, которые уже не удовлетворяют современным требованиям. Несколько лучшие результаты показывают изделия из муллита и муллитокорунда.

Кардинальное увеличение стойкости футеровки на данном этапе развития материалов возможно за счет использования карбида кремния в сырье алюмосиликатных штучных огнеупоров. Общеизвестно, что карбид кремния обладает исключительной прочностью, приближающейся к прочности алмаза, высо-

кими показателями плотности и теплопроводности, огнеупорности, устойчивости к химическому и абразивному износу, различным газам, кислотам, шлакам и металлургическим расплавам. Таким образом, материалы с использованием карбида кремния наилучшим образом подходят к использованию в зоне заплечиков шахты ДП. Особенно ценным комплексом свойств обладают карбидкремниевые огнеупоры на нитридкремниевой и оксинитридкремниевой связках. Безусловно, новый тип штучных огнеупоров обеспечил бы более высокую и надежную стойкость, но производство такого типа изделий достаточно трудоемко, что приводит к достаточно высокой их стоимости.

В свою очередь, карбидкремнийсодержащие бетоны обладают практически всеми преимуществами, что и формованные обожженные карбидкремниевые изделия. Существенным преимуществом использования бетонов является отсутствие швов в готовой футеровке. Процесс укладки бетона поддается механизации, в то время как укладка штучных изделий требует квалифицированных каменщиков. В случае применения шоткрет-технологии монтажа сроки изготовления футеровки также значительно сокращаются. В отличие от формованных изделий в бетонах структура и фазовый состав создаются в термодинамических условиях, соответствующих условиям эксплуатации. Это позволяет свести к минимуму изменения структуры бетона в процессе длительной службы, а меньшее содержание стеклофазы обуславливает более высокую термостойкость по сравнению с формованными изделиями такого же химико-минерального состава.

Таким образом, выбор карбидкремниевых огнеупоров формованных или неформованных для футеровки заплечиков ДП должен определяться техническими возможностями проведения ремонта, наличием квалифицированных каменщиков, допустимыми сроками ремонта и в целом экономическим эффектом от применения тех или иных огнеупоров. В данном случае выбор, как всегда, остается за потребителем.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МОНОЛИТНАЯ ПЕНОИЗОЛЯЦИЯ**(✉)
E-mail:
rechkalov@spetsogneupor.ru© Е. Н. Демин¹, А. А. Речкалов² (✉)¹ Компания DEMIN SRM GmbH, г. Герсрид, Германия² ООО «СпецОгнеупорКомплект», г. Екатеринбург, Россия

Монолитная футеровка имеет целый ряд преимуществ перед футеровкой из штучных изделий. В основном рабочий слой монолитной футеровки выполняют из плотных огнеупорных бетонов и торкрет-масс, а теплоизоляционный — из легких бетонов плотностью от 900 до 1500 кг/м³. Более легкие монолитные футеровки в промышленных масштабах практически не применяют. Причин здесь несколько, но основная — сложность создания прочной и легкой структуры, стойкой к вибрации и не имеющей усадки при температурах эксплуатации.

Способ нанесения сверхлегкой и теплоизоляционной монолитной футеровки плотностью менее 500 кг/м³ для создания рабочего слоя в термических печах с температурой применения до 1200 °С разработан компанией UNIFRAX. Компания разработала также мобильную торкрет-установку и трехкомпонентный состав, который может наноситься на любую подготовленную для этих целей поверхность. Основными компонентами этой футеровки являются муллитокремнеземистое волокно (в настоящее время можно применять и биорастворимое волокно) и два типа жидкого связующего. Такая футеровка получила название FOAMFRAX и в настоящее время применяется во всем мире в термических нагревательных печах, работающих как на жидком и газообразном топливе, так и на электричестве, а также в котлах и различных тепловых агрегатах, в которых футеровка модулями или плитами из волокна нецелесообразна.

Однако футеровка с волокнистой теплоизоляцией имеет ряд существенных недостатков, из-за которых ее массового внедрения не произошло. В этой связи была создана идеальная сверхлегкая и прочная монолитная футеровка с пеноизоляцией. Полностью исключить керамо- или стекловолокно из состава футеровки нецелесообразно, поскольку в любом случае волокнистые

материалы необходимы для армирования футеровки. Содержание волокна в предлагаемой футеровке может составлять от 10 до 50 % от объема футеровки. Основу предлагаемой футеровки составляет пенокерамика алюмосиликатного или корундового состава, которая образуется в процессе нанесения пеноизоляции и в результате ее термообработки на стадии разогрева теплового агрегата. По существу, механизм образования пенокерамического слоя схож с бытовой теплоизоляцией из пенополиуретана, только окончательные свойства футеровка приобретает в процессе термообработки в интервале от 300 °С и выше.

Температура эксплуатации такой футеровки зависит от огнеупорности основного керамического материала и может достигать 1500 °С. Средняя плотность футеровки находится в интервале 300 кг/м³ и может регулироваться в зависимости от температуры эксплуатации агрегата в ту или иную сторону. Теплофизические свойства за счет микропористой структуры не уступают показателям изделий из силиката кальция и значительно превосходят аналогичные свойства керамоволокнистых материалов в виде плит и модулей. Преимущественный размер пор 10–15 мкм; такие поры как раз и определяют основные теплоизоляционные и механические свойства изоляции. Толщина футеровки при температурах эксплуатации достигает 300 мм и при необходимости может быть увеличена до 400 мм. Количество анкеров не более 25 шт. на 1 м².

Проведенные испытания уже показали возможность работы такой пеноизоляции при скорости газозводушных потоков до 100 м/с и выше, а также достаточно высокую стойкость к вибрации с амплитудой до 3 мм и частотой до 500 Гц. В настоящее время данный вид пеноизоляции доводится до возможности ее использования в промышленных масштабах; создается собственная конструкция торкрет-установки.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРОИЗВОДСТВА ЗАО «ПКФ «НК»
В ФУТЕРОВКЕ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ**(✉)
E-mail: zroman7777@mail.ru© К. Т. н. Р. В. Зубашенко (✉), В. И. Кузин
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

В настоящее время в футеровке промышленных тепловых агрегатов широко используются теплоизоляционные материалы двух типов: для защищенной изоляции и для открытой изоляции. Защищенная изоляция не подвергается разрушающему действию высокой рабочей температуры печи, пыли, газов и т. п. Она выполняет в кладке печи лишь роль теплоизолятора. Открытая изоляция является теплоизолятором и противостоит действию всех агрессивных факторов. Одним из основных видов продукции, выпускаемой в ПКФ «НК», являются корундовые легко-

весные изделия (КТ-1,1 и КТ-1,3). На предприятии освоено также производство высокоглиноземистых теплоизоляционных изделий на основе муллитокремнеземистого стекловолокна (НК-29).

Известно, что кристаллизация, протекающая в стеклообразных волокнах при нагревании, ограничивает температурный интервал применения традиционных муллитокремнеземистых изделий на их основе до 1150–1300 °С (ГОСТ 23619). Образующиеся при нагреве микрокристаллические образования вызывают резкое

снижение прочности волокон, они становятся хрупкими и дают усадку. В процессе эксплуатации при повышенных температурах это приводит к разрушению теплоизоляционного слоя и, как следствие, к нежелательным тепловым потерям. Максимальная температура эксплуатации разработанных высокоглиноземистых изделий марки НК-29 составляет 1500 °С. Изделия изготовлены на неорганической связке и состоят из высокоглиноземистого пористого заполнителя, сцепленного круглыми,

тонкими извилистыми алюмосиликатными волокнами, контактирующими в отдельных точках между собой и с зернами заполнителя ($\sigma_{сж} \geq 7,0$ МПа, $\rho_{каж} \leq 1,35$ г/см³). Разработанные корундовые и высокоглиноземистые теплоизоляционные изделия находят применение в рабочем и теплоизоляционном слоях футеровки тепловых агрегатов различных отраслей. В частности, в настоящее время они поставляются на ОЭМК, НЛМК, Теплохиммонтаж, Речицкий фарфоровый завод, ОСМиБТ и др.

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ОБОГАЩЕНИИ УПОРНЫХ ПРОДУКТОВ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail:

AGIvanov@krastsvetmet.ru

© А. Г. Иванов (✉), И. Н. Кулясов, Е. Н. Пузин
ОАО «Красцветмет», г. Красноярск, Россия

В последнее время в России и за рубежом растет интерес к использованию тугоплавких высокотемпературных смесей в процессах пирометаллургии. Они позволяют увеличить время эксплуатации и заменить дорогие огнеупоры, применяемые при футеровке плавильных агрегатов, на более дешевые без потери стойкости футеровки. В настоящем докладе представлены результаты использования на пирометаллургическом переделе в ОАО «Красцветмет» новых высокотемпературных огнеупорных СВС-материалов. В процессе реакции СВС привариваются к огнеупору, что позволяет применить их в плавильных агрегатах с рабочей температурой до 1900 °С.

В результате проведения промышленных испытаний защитного СВС-покрытия и СВС-кладочного раствора при плавке упорных продуктов, имеющих температуру плавления 1425–1700 °С, оценили стойкость СВС-материалов, а также технологичность их использования в пирометаллургическом производстве на пере-

делах плавки сырья и промпродуктов. К промышленному использованию были рекомендованы две группы огнеупорных СВС-смесей.

► СВС-кладочный раствор, основу смеси которого после прохождения экзотермической реакции составляют оксиды магния и алюминия, образующие синтетическую шпинель с небольшими добавками оксидов кремния, кальция, железа;

► защитное СВС-покрытие, представляющее систему тех же оксидов, но с лучшими характеристиками. Образует на поверхности огнеупора тугоплавкий, не смачивающийся расплавами металлов и солей, стойкий к воздействию шлаков защитный слой.

Комплексное применение СВС-материалов замедлило износ футеровки, что позволило увеличить время работы футеровки дуговой плавильной печи в 2 раза. Увеличение срока эксплуатации дает возможность существенно сэкономить на футеровке и, как следствие, снизить себестоимость дальнейшей продукции.

СНИЖЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: toch56@mail.ru

© А. А. Коростелёв¹, А. А. Чернышев¹, К. Т. Н. Н. С. Съёмщиков¹, Д. Т. Н. А. Е. Сёмин²,
К. Т. Н. Г. И. Котельников² (✉)

¹ ООО «ВПО Сталь», г. Одинцово Московской обл., Россия

² ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Огнеупоры играют важную роль при производстве и разливке высококачественных марок сталей. С течением времени отмечен значительный прогресс в области продувки стали инертными газами через огнеупорные материалы, разрабатываются новые модели емкостей для организации потоков жидкой стали для повышения ее качества.

Компанией «ВПО Сталь» проводятся работы по повышению стойкости огнеупорной продукции, выпускаемой на базе производственной площадки компании «Corwintec», и разрабатываются новые виды огнеупорных изделий, позволяющие обеспечить эффективную разливку качественной стали. В процессе производства стали в ней могут находиться эндогенные и экзогенные неметаллические включения, закономерности образо-

вания которых в жидком металле в настоящее время изучены недостаточно. Неметаллические включения появляются в результате физико-химических процессов, протекающих в расплавленном металле. Они являются инородными телами, нарушающими однородность структуры стали, поэтому их влияние на механические и другие свойства может быть значительным. При деформации в процессе прокатки,ковки,штамповки неметаллические включения, особенно неправильной формы с острыми краями и углами, играют роль концентраторов напряжения и могут вызвать образование трещины, являющейся очагом последующего разрушения стали. Следует отметить, что важными критериями при производстве «чистой» стали являются культура произ-

водства на предприятии и правильный подход к выбору легирующих и огнеупорных материалов.

Учитывая механизмы удаления неметаллических включений, которое происходит в процессе движения металла в промежуточном ковше, и факторы, влияющие на флотацию их к поверхности раздела металл – шлак, компанией «ВПО Сталь» разработана и предложена к эксплуатации рафинирующая огнеупорная перегородка промежуточного ковша. Тело перегородки выполнено из бетона. Перегородка содержит окно, в нижней части которого находится продувочная (рафинирующая) вставка, выполненная из пористого материала. В пористой вставке присутствует полость, к которой подходит газоподводящий канал. При прохождении металла через окно перегородки в ее нижней части осуществляется подача инертного газа для рафинирования металла от неметаллических включений.

Предложенный способ рафинирования металла в промежуточном ковше, разработанный с учетом возможностей производства огнеупорной продукции компании «Corwintec», позволит снизить значительное количество неметаллических включений, в том числе и мелких. Основные преимущества использования рафинирующей перегородки заключаются в следующем:

- рафинирующая перегородка — готовое к эксплуатации изделие, содержащее продувочное устройство. Не требует дополнительной сборки;
- очистка металла происходит на финальной стадии перед разливкой металла, что позволит удалить экзогенные и эндогенные включения, которые образовались во время внепечной обработки и выпуска металла из сталеразливочного ковша в промежуточный;
- во время продувки происходит более полная обработка потока металла, проходящего через окно перегородки.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛОТНОЙ ДИАТОМИТОВОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

(✉)
E-mail: e.laktionova@skamol.ru

© А. А. Косолапов¹, М. В. Максимов¹ (✉), К. Линдгард², М. Дженсон²

¹ ООО «СКАМОЛ РУС», Санкт-Петербург, Россия

² Компания «Skamol A/S», пос. Нюкёбинг Морс, Дания

Компания SKAMOL с более чем 100-летней историей является одним из мировых лидеров по производству теплоизоляционных материалов на основе диатомита, вермикулита и силиката кальция, в частности более 15 типоразмеров изделий (возможно изготовление блоков специальной формы), теплоизоляционных плиты толщиной от 12,7 до 100 мм, специальных мертелей. Компанией разработаны теплоизоляционные кирпичи марок M-EXTRA и SUPRA, обладающие сочетанием уникальных свойств: низкой теплопроводности — 0,15–0,26 Вт/(м·К) в зависимости от температуры, высокого предела прочности при сжатии (18 и 7,5 МПа соответственно). Изделия применяют для футеровки вращающихся печей в качестве теплоизоляционного слоя, позволяя снизить тепловое воздействие на корпус печи, сократить потери тепла через футеровку, увеличить срок эксплуатации печей. Экономический эффект при футеровке печи диаметром 3,6 м составил порядка 1 млн руб. в год по расходу топлива.

Силикат-кальциевые теплоизоляционные плиты SUPER-ISOL и SUPER-1100E с температурой применения до 1100 °С благодаря своей низкой теплопроводности (0,08–0,14 Вт/(м·К)) применяют на цементных заводах, в цветной металлургии, для футеровки нагревательных печей, котлов и т. д.

Вермикулитовые теплоизоляционные плиты VIP-12 HS и VIP-12HT выпускаются нескольких видов в зависимости от способа крепления, конфигурации футеруемого агрегата и используются на предприятиях черной металлургии — в промежуточных и сталеразливочных ковшах, для футеровки конвертеров, в миксерах. Материалы имеют достаточную механическую прочность, обладают хорошей сопротивляемостью перепадам температур, могут применяться до 1250 °С. Затраты на футеровку (для сталеразливочного ковша) сопоставимы с эксплуатацией ковша за 1–2 налива металла.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ОБ ОПТИМАЛЬНОЙ КОНСТРУКЦИИ ФУРМ И СТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ НИХ ПРИ ПРОДУВКЕ ДОМЕННОГО ЧУГУНА

(✉)
E-mail: lubjanoy@yandex.ru

© К. Т. Н. Д. А. Лубяной^{1,3} (✉), В. Г. Переходов², А. Г. Черепанов², Ю. А. Арканова³,
С. В. Лубяная⁴, Ю. А. Толстикова³

¹ ООО «Гидромаш-НК», г. Новокузнецк, Россия

² ОАО «ЕВРАЗ Объединенный ЗСМК», г. Новокузнецк, Россия

³ НФИ Кем ГУ, г. Новокузнецк, Россия

⁴ Новокузнецкий строительный техникум, г. Новокузнецк, Россия

В настоящее время при производстве литейных сплавов все более широко применяется внепечная обработка чугуна азотом. На практике широко применяются два типа продувки — через пористую пробку в дне ковша и через погружаемую сверху фурму. Продувка через пористую пробку имеет преимущество в интенсивности

перемешивания металла в донной части ковша и степени рафинирования металла от газов и неметаллических включений. Недостатки такой продувки — сравнительно большая стоимость огнеупорной пористой пробки и возможность прорыва металла через донную часть ковша. Продувка расплава сверху имеет большую безопасность

в работе, но снижает степень рафинирования металла. В ЗСМК разработана и в течение 10 лет используется технология продувки металла в ковше методом резонансно-пульсирующего рафинирования. Эта технология включает продувку азотом через фурму (полая труба) с пульсатором, футерованную снаружи огнеупорными изделиями ШСП-32/5/250 по ГОСТ 5500–2001 (массовая доля Al_2O_3 не менее 32 %, огнеупорность не ниже 1690 °С, температура начала размягчения не ниже 1320 °С). Температура обработки расплава чугуна находится в интервале 1270–1190 °С, т. е. значительно ниже температуры размягчения огнеупоров.

Данная конструкция и используемые огнеупоры оптимальны в соотношении цена : качество. Сама конструкция фурм выбирается с помощью математической модели,

реализованной в Excel. Стойкость огнеупоров позволяет обрабатывать методом резонансно-пульсирующего рафинирования 20–24 плавки в 60-т ковшах с чугуном. Применение данной продувки позволило значительно улучшить микроструктуру изделий из чугуна, повысить и стабилизировать стойкость сменного сталеразливочного оборудования из доменного чугуна. Эксплуатационный расход изложниц в ЕВРАЗ ЗСМК за период 2007–2016 гг. был на самом низком в СНГ уровне (11,98–12,05 кг/т стали) за предыдущий период и на уровне Японии перед переходом этой страны на непрерывную разливку стали. Следует отметить, что столь низкий показатель был достигнут в Японии за счет нескольких ремонтов, а также отливки части изложниц из высокопрочного чугуна, а в ЗСМК — только за счет повышения качества серого чугуна.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: nepom_va@gc-sp.ru

ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БРУСИТА

© В. А. Непомнящих¹(✉), В. А. Богданов¹, К. Т. Н. Д. В. Бойков², К. Т. Н. С. В. Фейлер³, Е. П. Кузнецов²

¹ ООО «Сибпроект», г. Новокузнецк, Россия

² АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк, Россия

³ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк, Россия

Одним из основных достоинств технологии выплавки стали под магнезиальными шлаками наряду с уменьшением степени износа футеровки агрегата является улучшение шлакового режима, поскольку оксиды магния ускоряют растворение извести, препятствуя образованию тугоплавкой корочки двухкальциевого силиката вокруг частиц извести и способствуя повышению активности растворенного оксида кальция. Для насыщения шлака оксидами магния применяются материалы на основе различных природных минералов — магнезита ($MgCO_3$), доломита ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), брусита ($Mg(OH)_2$). Использование в качестве исходного сырья для получения магнезиальных флюсов бруситов отличается от других видов сырья максимальным содержанием MgO (до 69 %) и значительно меньшей энергоемкостью. При этом прокаленный остаток содержит около 96 % MgO . По результатам исследований, проведенных компанией «Сибпроект», разработан флюс марки ФМ-2-1, основной составляющей которого явля-

ется природный минерал брусит, предварительно подготовленный путем его отсортировки, помола и сушки при 400 °С.

По результатам опытно-промышленных испытаний в ЭСПЦ «ЕВРАЗ ЗСМК» установлено, что при меньшем расходе магнезиального материала содержание MgO в шлаке изменяется незначительно от результатов, полученных на сравнительных плавках. При этом шлак, модифицированный опытным флюсом ФМ-2-1, имеет удовлетворительные вспенивание и жидкоподвижность. При осмотре печи наблюдалось наличие шлакового гарнисажа на футеровке, аналогичное гарнисажу, образующемуся при использовании флюса ФОМИ. Минимальная остаточная толщина футеровки стен на уровне разъема печи составила 170 мм при нормативном показателе 150 мм. Средняя стойкость футеровки ДСП при использовании флюса ФМ-2-1 аналогична при использовании флюса ФОМИ и в среднем по году составляет 1250 плавов.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: toch56@mail.ru

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛА И РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ РАЗЛИВОЧНОГО ОТВЕРСТИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША СОРТОВЫХ МНЛЗ

© Д. Т. Н. Виктор В. Точилкин(✉), В. И. Умнов², Василий В. Точилкин¹

¹ ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

² ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

Представлен анализ процесса разливки металла подсистемы промежуточный ковш (ПК) — кристаллизатор на сортовых МНЛЗ. Рассмотрены конструкции оборудования разливочных отверстий промежуточного ковша. Проведено физическое и математическое моделирование работы конструкций оборудования ПК в процессе разливки стали. Математическая модель описывает движение жидкого металла в ПК. При ее составлении

использованы следующие уравнения: Навье – Стокса, неразрывности потока, конвективной диффузии. При представлении результатов численного моделирования в качестве параметров течения использованы поля скоростей и векторы скоростей в окрестности плоскости симметрии разливочного отверстия ПК. Движение металла в объеме ПК в процессе разливки характеризуется интенсивным движением потоков металла к поверх-

ности и по дну ковша, в пространстве между ручьями и сосредоточенными интенсивными потоками из средней и верхней частей ковша в сторону дна ковша, в районе разливочных отверстий ПК. Представлено распределение скоростей в полости разливочного стакана при отсутствии дополнительных элементов в полости разливочного отверстия. Для исключения попадания неметаллических включений и мусора в разливочном отверстии используют специальные огнеупорные изделия — стартовые трубы. Представлены трубы различных конструкций, отмечены их достоинства и недостатки. Было проведено численное моделирование представленных конструкций стартовых труб. Полученные в результате численного моделирования поля скоростей и линии тока показали, что движение металла при ис-

пользовании созданных комплектов огнеупорных изделий обеспечивает движение потоков металла из средней части ковша без вовлечения значительного числа неметаллических включений со дна ПК. Комплекты труб были установлены в промежуточный ковш 5-ручьевого сортовой МНЛЗ. Использование созданного комплекта огнеупорных изделий в производстве показало, что наряду с повышением стойкости всего комплекса оборудования разливочной камеры благодаря хорошей организации потоков металла повышается качество разливаемого металла. В условиях возрастающей конкуренции производства сортового проката, и сортовой заготовки в частности, приоритетным направлением будет оставаться модернизация устройств, позволяющая улучшить качество непрерывной заготовки.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: chisl.vv@yandex.ru

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ОГНЕУПОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ МНЛЗ

© В. В. Числавлев¹ (✉), К. Т. Н. С. В. Фейлер¹, К. Т. Н. Д. В. Бойков², Д. Т. Неунывахина¹

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк, Россия

² АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», г. Новокузнецк, Россия

Чистота рельсовой стали по неметаллическим включениям является одним из основных факторов, определяющих качество рельсов и долговечность их эксплуатации. Загрязнение стали неметаллическими включениями происходит на всех этапах производства, поэтому целесообразно удалять неметаллические включения на завершающей стадии, а именно в промежуточном ковше МНЛЗ. Условия рафинирования металла в промежуточном ковше во многом определяются гидродинамическими процессами, которые обуславливают распределение и динамику движения металлического расплава и неметаллических включений. Гидродинамические процессы зависят от конфигурации внутреннего объема промежуточного ковша, которую можно изменять установкой специальных огнеупорных элементов с определенными геометрическими параметрами, оптимизированными под условия и параметры процесса непрерывной разливки стали.

Для оценки эффективности и совершенствования конфигурации внутреннего объема промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ электросталеплавильного цеха ЕВРАЗ ЗСМК разработан лабораторно-экспериментальный комплекс, основным элементом которого является физическая модель промежуточного ковша, выполненная из прозрачного органического стекла в масштабе 1:2,5 с обеспечением подобия исследуемых процессов. В качестве моделирующей жидкости используется вода, визуализация потоков жидкости осуществляется вводом в струю воды индикатора (красителя). В качестве красителя используется водный раствор перманганата калия. Информацию о гидродинамической картине в промежуточном ковше, минимальном времени пребывания металла, объеме застойных зон и площади активного контакта расплава с покровным шлаком при различных технологических параметрах процесса и конструкции промежуточного

ковша получали путем обработки кадров видеосъемки. Оценка степени гомогенизации жидкости и уточнение минимального времени пребывания металла в промежуточном ковше осуществляется кондуктометрическим методом. В качестве индикатора используется солевой раствор. Измерение электрической проводимости и содержания NaCl в воде производится солемером, датчики которого установлены в разливочных стаканах модели промежуточного ковша. Физические модели огнеупорных элементов были реализованы с помощью технологии 3D-печати.

Исследование гидродинамики металла проводили для условий разливки заготовки сечением 300×360 мм со скоростью 0,7 м/мин с подачей металла в промежуточный ковш через защитную трубу. Моделирование проводили при различных вариантах конструкции промежуточного ковша: без огнеупорных элементов (базовый вариант); с установкой струегасителей, различной высоты (64, 96 и 128 мм); с установкой полнопрофильных перегородок различных конфигураций. Анализ результатов моделирования позволяет сделать вывод о том, что объем застойных зон в промежуточном ковше базового варианта конструкции составляет около 28 %. Использование струегасителя позволяет повысить время пребывания металла в объеме промежуточного ковша от 4 и 33 до 23 и 79 с для центральных и периферийных ручьев соответственно. При этом увеличение высоты струегасителя до 128 мм способствует уменьшению объема застойных зон до 25 %. Однако эффективность применения струегасителя имеет кратковременный характер, поток расплава, отражаясь от поверхности, опускается, образуются придонные потоки.

По результатам моделирования установлено, что наилучшие условия создаются при использовании полнопрофильных перегородок с отверстиями нижнего ряда диаметром 20 мм, верхнего 32 мм. При этом по-

ток моделирующей жидкости направляется к поверхности, создавая замкнутый контур циркуляции, охватывающий практически весь объем промежуточного ковша. Кроме того, при использовании перегородок время достижения потока центральных и периферийных разливочных стаканов максимально и составляет

72 и 76 с соответственно. При этом объем застойных зон менее 18 %.

Работа выполнена в СибГИУ по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых, проект МК-1191.2017.8.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ БЕЗУГЛЕРОДИСТОГО ФОРМОВОЧНОГО ПОРОШКА

(✉)

E-mail:

ma_suzuki@shinagawa-ref.com

© Сёго Ямашита, Такаюки Сузуки (✉)

Компания «Shinagawa Refractories Co.», Ltd, г. Токио, Япония

Углерод входит в состав формовочного порошка при непрерывной разливке стали. Углеродистый материал может предотвратить залипание в кристаллизаторе и управляет скоростью плавления формовочного порошка. Однако если остатки нерасплавившегося углеродистого формовочного порошка прямо контактируют с расплавленной сталью, сталь может захватывать углерод. Особенно важно уменьшить захват углерода особо малоуглеродистой сталью, выплавленной с применением кислорода, и нержавеющей. В данной работе описан разработанный авторами безуглеродистый формовочный порошок, предназначенный для уменьшения захвата углерода при плавлении стали.

Формовочный порошок обычно содержит 1–10 % углеродистого материала в виде графита или сажи, и углерод играет важную роль в управлении свойствами расплава. Следовательно, уменьшение количества углеродного материала в формовочном порошке для предотвращения захвата углерода может создать проблемы с поведением расплава, такие как аномальное спекание или декарбюризация. Кроме того, это также ухудшает изоляционные свойства порошка и снижает выделение теплоты при горении. Для решения этих проблем в безуглеродистый порошок вместо углерода вводили металлический материал, который при экзотермической реакции повышает теплоснабжение и может улучшить свойства расплава в отсутствие углерода. Безуглеродистый порошок имеет беловатый цвет, следовательно, он может уменьшить

загрязнение оборудования и обслуживающего персонала.

Требования к качеству сверхнизкоуглеродистых сталей, используемых в автомобильной промышленности, возрастают. Следовательно, важно улучшить качество стали не только путем оптимизации процесса плавки, но и повышением качества формовочного порошка. Предотвращение захвата углерода сталью — одна из наиболее важных задач, которую можно решить использованием безуглеродистого формовочного порошка. Стали, выплавленные с применением кислорода (например, эмалированные), могут иметь внутренние раковины и пустоты. Когда нерасплавившийся формовочный порошок контактирует с расплавом стали, углерод порошка взаимодействует с кислородом, растворенным в расплавленной стали, в результате чего образуется газообразный CO, вызывающий образование пустот в стальном кожухе ванны. Образование пустот влияет на качество поверхности стальных отливок. Применение безуглеродистого порошка улучшает качество отливок благодаря сокращению захвата углерода.

В сталях, выплавленных с применением кислорода, таких как SUS409, и в ферритных нержавеющих сталях ферритная фаза при захвате углерода легко переходит в двухфазное ферритно-мартенситное состояние. Такое фазовое превращение изменяет свойства и цвет поверхности стали, и это является важной проблемой нержавеющих сталей, когда требуется высокая степень чистоты их поверхности.

Д. т. н. О. Ю. Шешуков^{1,2} (✉), к. т. н. И. В. Некрасов¹, к. т. н. М. А. Михеенков¹,
к. т. н. Д. К. Егиазарян¹, Д. А. Лобанов¹, О. В. Неугодников³, Б. А. Иванов⁴

¹ ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

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

³ ОАО «Нижнесергинский метизно-металлургический завод», г. Ревда
Свердловской обл., Россия

⁴ ООО «СЕАЛ и К», г. Березовский Свердловской обл., Россия

УДК 666.762.1:669.046.52]:[669.18.046.5:621.746.32

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮСА ПРИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКЕ «БЕЗАЛЮМИНИЕВЫХ» СТАЛЕЙ*

В сортаменте многих производств есть так называемые «безалюминиевые» стали, в которых содержание алюминия ограничено тысячными долями процента. Обычно при внепечной обработке таких сталей запрещено использовать материалы, содержащие металлический и окисленный алюминий. В настоящей статье приведены результаты промышленных экспериментов, доказывающие возможность использования разжижающий глиноземистый материал в плавке, сохраняя в стали низкое содержание алюминия и формируя в шлаке фазы, благоприятные с точки зрения использования затвердевшего шлака в строительстве.

Ключевые слова: «безалюминиевая» сталь, внепечная обработка стали, глиноземистый флюс, плавиковый шпат, десульфурация, шлаковый щебень.

При разливке стали открытой струей присутствие алюминия приводит к образованию нежелательных включений, которые сказываются на механических свойствах стали и скорости разливки. По этой причине использование алюминийсодержащих флюсов при выплавке так называемых «безалюминиевых» сталей считается нежелательным. Однако в ходе разработки и промышленных испытаний на Нижнесергинском метизно-металлургическом заводе флюсообразующей добавки МША-ФРАДО (производитель ООО «СЕАЛ и К»), которая могла бы служить заменителем плавикового шпата для ряда марок сталей, было отмечено, что использование этого флюса возможно без значимого увеличения содержания алюминия в стали. Испытания проводились с декабря 2013 г. по февраль 2016 г. Основные задачи испытаний:

- замена дефицитного плавикового шпата на более дешевый и доступный материал;
- снижение затрат на производство стали;
- стабилизация ковшевого шлака с получением щебня, удовлетворяющего ГОСТ 3344–83. Показатели рафинирования металла при этом должны были оставаться на уровне показателей, получаемых по штатной технологии.

* По материалам XIV Международного конгресса сталеплавыльщиков и производителей металла (17–21 октября 2016 г., г. Электросталь Московской обл.).



О. Ю. Шешуков
E-mail: ferro1960@mail.ru

Первую серию испытаний проводили на этапе внепечной обработки стали, масса жидкого металла 130 т. На НСММЗ была поставлена опытная партия добавки в количестве 0,5 т. Испытания проводили при производстве стали марок СтЗпс (3 плавки) и СтЗГсп (4 плавки). Добавку присаживали в начале обработки металла, частично взамен плавикового шпата и алюминиевого концентрата, в количестве от 0,37 до 1,16 кг/т; в остальной обработку вели по штатной технологии.

Применение опытной добавки при внепечной обработке стали позволило сократить расход шлакообразующих материалов и раскислителей. При выплавке стали марки СтЗпс значительно снизился расход плавикового шпата — от 2,35 до 1,08 и ферросилиция — от 0,98 до 0,51 кг/т, а также полностью исключено использование алюминиевого концентрата — от 0,28 кг/т до 0. При выплавке стали марки СтЗГсп расход всех шлакообразующих материалов оказался близким к расходу по штатной технологии, расход плавикового шпата снизился от 1,76 до 1,12 кг/т. Кроме того, по результатам испытаний был произведен расчет экономической эффективности использования добавки МША-ФРАДО, который показал, что стоимость производства стали марки СтЗпс снизилась на 35,02, а марки СтЗГсп на 8,96 руб./т стали. Основная статья снижения затрат — экономия ферросплавов. В таблице приведены данные по десульфурации металла на штатных и опытных плавках с применением добавки МША-ФРАДО. Опытный материал не оказал значительного влияния на скорость и глубину десульфурации. Следует отметить, что десульфурация — однозначный показатель качества шлакового режима,

отражающий как кинетику, так и термодинамику процесса рафинирования шлаком. Поэтому можно утверждать, что плавиковый шпат равноценно заменяется глиноземистым флюсом.

С экономической точки зрения результаты первых испытаний были значимыми, но с точки зрения рафинирования металла требовалось провести дополнительные испытания с большей партией добавки. Поэтому следующие испытания были проведены с применением 20 т опытной добавки на большем числе марок стали: СтЗпс, Ст1пс, SAE1005, Ст1кп, СтЗГсп, ТМ. Внепечную обработку металла вели по штатной технологии, за исключением того, что частично взамен плавикового шпата присаживали опытную флюсообразующую добавку, расход которой составил от 0,33 до 1,2 кг/т.

Применение опытной добавки при внепечной обработке стали позволило снизить расход извести на 0,12–1,24, плавикового шпата на 0,54–0,69, алюминиевого концентрата на 0,08–1,34 кг/т. Экономический эффект от экономии материалов составил от 3,11 до 41,17 руб./т в зависимости от марки стали. Основное снижение стоимости производства произошло за счет экономии алюминиевого концентрата. Это возможно из-за наличия в составе добавки порядка 10–12 мас. % дисперсного металлического алюминия. По результатам испытаний были сделаны следующие выводы:

- необходимо снизить расход опытной добавки на марке стали СтЗпс, поскольку во время испытаний наблюдалось некоторое снижение скорости разливки на плавках с опытной добавкой;
- следует проверить возможность использования добавки при выпуске металла из ДСП со снижением использования алюминия для раскисления стали.

Поэтому в дальнейшем были проведены испытания по присадке модифицированной добавки при выпуске металла из ДСП в сталеразливочный ковш после наполнения от 20 до 30 т. В составе добавки была снижена доля металлического алюминия до 12 мас. %. Испытания проводили на обработке стали марки СтЗпс, 7 плавков. Расход добавки составил от 0,59 до 0,76 кг/т, однако при расходе 0,76 кг/т наблюдалось сильное дымовыделение, поэтому расход добавки снизили до 0,61 кг/т. Применение добавки при выпуске металла

из ДСП в сталеразливочный ковш позволило поднять сквозной коэффициент усвоения кремния на выпуске от 33,49 до 34,49 мас. % и снизить расход ферросилиция от 0,218 до 0,197, боя карборундовых камней (заменитель ферросилиция) от 3,08 до 2,82, плавикового шпата от 2,35 до 2,00, алюминиевого концентрата от 0,43 до 0,26 кг/т.

Одновременно были проведены испытания по присадке добавки при обработке металла на АКП на марках сталей Св08А и Св08АА. Расход добавки составил от 2,64 до 2,9 кг/т стали, добавку присаживали порциями от 100 до 150 кг. Во время присадки добавки, особенно первой порции, было отмечено значительное дымовыделение. При этом был снижен расход алюминиевого концентрата на 1,26, плавикового шпата на 1,13, ферромарганца на 0,29, ферросилиция на 0,47, извести на 0,31 кг/т. За счет экономии этих материалов снижены расходы на производство стали на 26,11 руб./т.

Поскольку были получены замечания о сильном дымовыделении при введении порции от 100 кг опытного материала в АКП, был исследован и разработан новый химический состав добавки, позволяющий снизить ее расход без ухудшения рафинировочных свойств. В состав добавки было введено 10 мас. % особой присадки (рис. 1). Испытания проводили на стали марок SAE 1005 и СтЗпс. Обработку металла на АКП вели по штатной технологии, за исключением того, что взамен плавикового шпата использовали опытную добавку в количестве от 0,77 до 1,92 кг/т. Испытания показали возможность полной замены плавикового шпата опытной добавкой. Кроме того, снижен расход алюминиевого концентрата на 0,24 кг/т стали. Увеличение содержания в металле алюминия было ограничено до уровня 0,0002–0,0003 мас. %, что находится на грани ошибки химического анализа.

После испытаний добавки была отобрана проба полученного шлака в количестве более 50 кг (рис. 2, а). Проба представляла собой смесь шлакового щебня с размером кусков от 10 до 70 мм. Верхняя часть кусков имела более темный цвет, чем средняя. На нижней части кусков щебня наблюдались налипшие фрагменты шлака более темного цвета от предыдущей партии шлака, слитого из ковша. Через 1 сут хранения шлака было обнаружено, что часть шлака рассыпалась. Количество рассыпавшегося шлака (рис. 2, б) составило 320 г, или 0,64 % массы пробы.

Для оценки физико-механических свойств шлакового щебня на соответствие требованиям ГОСТ 3344–83 «Щебень и песок шлаковые для дорожного строительства» проба была направлена в сертифицированную строи-

Десульфурация металла по штатной технологии и с применением опытного материала

Плавки	Содержание S в металле, мас. %		Длительность обработки металла, мин	Средняя скорость десульфурации, мас. % / мин
	до начала обработки	после обработки		
Сталь марки СтЗГсп				
Опытные	0,0529	0,0110	42,8	0,0010
Штатные	0,0564	0,0099	43,4	0,0011
Отклонение	-0,0035	0,0011	-0,63	0,0001
Сталь марки СтЗпс				
Опытные	0,0477	0,0086	51,7	0,0008
Штатные	0,0559	0,0099	53,0	0,0009
Отклонение	-0,0081	-0,0013	-1,33	0,0001



Рис. 1. Флюс, загруженный в биг-бэг

тельную лабораторию. Часть шлака подвергали совместному помолу с дигидратом сульфата кальция в количестве 4 % массы шлака и тоже была направлена в сертифицированную строительную лабораторию. Как оказалось, по основным показателям качества шлаковый щебень отвечает требованиям ГОСТ 3344–83, кроме содержания металлических включений и зерен фракций 40 и 50 мм. Однако эти показатели являются регулируемыми, так как при налаженной технологии производства щебня можно будет домалывать шлак и производить его сортировку с удалением магнитных включений магнитной сепарацией. Полученное на основе шлакового щебня минеральное вяжущее соответствует требованиям ГОСТ 31108–2003 только по изменению объема цементного теста. Сроки схватывания короткие — начало схватывания 6 мин, конец схватывания 12 мин при требовании стандарта к началу схватывания не ранее 45 мин. По прочностным показателям (с учетом того, что через неделю цементные образцы набирают 50 % марочной прочности) минеральное вяжущее будет иметь марочную прочность при сжатии около 10 МПа, что не соответствует ни одной марке цемента. Однако эти показатели не противоречат требованиям к гипсовому вяжущему.

Таким образом, установлено, что разработанная флюсообразующая добавка позволяет снизить стоимость производства стали за счет уменьшения расхода ферросплавов и раскислителей. Кроме того, добавка позволяет снизить расход, а на ряде марок и исключить использование плавикового шпата. Применение алюминий-содержащей добавки при производстве «безалюминиевых» сталей возможно без значительного увеличения содержания алюминия в металле. В сертифицированной строительной лаборатории подтверждено, что применение разработанной флюсообразующей добавки позволяет получать из шлаков внепечной обработки стали щебень, удовлетворяющий ГОСТ 3344–83.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сортаменте некоторых производств «безалюминиевые» стали могут занимать до 90 % всего объема выплавки. Прежде всего, это стали, разливаемые от-



Рис. 2. Отбор пробы шлака (а) и куски стабилизированного шлака (б)

крытой струей на мелкосортных МНЛЗ, стали энергетического, транспортного и военного назначения. До недавнего времени считалось, что для ограничения перехода алюминия в металл при обработке таких сталей целесообразно уменьшать использование материалов, содержащих алюминий и его оксид. Поэтому в качестве разжижителя шлаков обычно используют плавиковый шпат, а не глиноземистые флюсы. Проведенные авторами эксперименты показали, что данное ограничение неоправданно. Рациональный состав флюса, а также технология его использования позволяют сохранить в стали низкое содержание алюминия, провести десульфурацию (не хуже, чем с плавиковым шпатом), а также сформировать в шлаке фазы, делающие его пригодным к использованию в строительстве.

Работа выполнена по Государственному заданию № 0396-2015-0083.

Библиографический список

1. **Шешуков, О. Ю.** Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, М. А. Михеенков [и др.] // Сталь. — 2016. — № 5. — С. 12–15.
2. **Михеенков, М. А.** Придание сталеплавильным шлакам свойств минеральных вяжущих веществ / М. А. Михеенков, О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов [и др.] // Сталь. — 2016. — № 3. — С. 66–69. ■

Получено 14.11.16

© О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов,
М. А. Михеенков, Д. К. Егизарьян, Д. А. Лобанов,
О. В. Неугодинов, Б. А. Иванов, 2017 г.

Д. Т. Н. Д. Калиш (✉), В. О. Синельников, К. Куглин

«AGH» Научно-технический университет, г. Краков, Польша

УДК 669.76:669.184.001

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКА ПРИ ЕГО РАЗБРЫЗГИВАНИИ НА ФУТЕРОВКУ КИСЛОРОДНОГО КОНВЕРТЕРА

Футеровка кислородного конвертера является конструкционным элементом, требующим постоянного внимания и вложения немалых инвестиций на любом металлургическом предприятии. В их состав входят затраты на дорогостоящие огнеупорные материалы, средства на ремонт и замену футеровки, что существенно влияет на себестоимость выплавки стали. В связи с этим в последнее время металлургические предприятия всего мира ищут конструктивные решения и совершенствуют уже существующие технологии. Одно из таких решений — технология разбрызгивания остаточного шлака.

Ключевые слова: технология разбрызгивания шлака, футеровка конвертера, вязкость шлака, краевой угол смачивания.

В настоящее время одним из самых важных направлений в энерго- и ресурсосбережении кислородно-конвертерных цехов является продление срока службы футеровки. Технология разбрызгивания остаточного шлака известна с 80-х годов прошлого века и с каждым годом претерпевала все больше изменений. И хотя значительных успехов в применении этой технологии достигло множество стран, таких как Китай, Америка, Япония, пока нельзя говорить о высокой эффективности применения этого процесса из-за больших потерь и затрат на него финансов и энергии [1–3]. Толщина футеровки 350-т конвертеров составляет около 900 мм, а ее износ за одну плавку достигает 1 мм. На перефутеровку затрачивается 260–900 т дорогостоящих периклазоуглеродистых огнеупоров. Стоимость такой операции примерно 1 млн \$, что существенно влияет на себестоимость стали [2].

Неэффективность использования технологии разбрызгивания остаточного шлака связана в большей мере с тем, что проведение полноценного эксперимента в зоне высоких температур кислородного конвертера невозможно. Поэтому без прогнозирования (моделирования) различных вариантов этого процесса с учетом различных факторов и физических воздействий не обойтись. Этой актуальнейшей тематике посвящено множество работ [1–10], однако следует обратить внимание на физико-химические свойства шлака, о чем пойдет речь ниже.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ШЛАКОВ

Поверхностное натяжение металлургических шлаков находится в основном в следующих границах: кислые шлаки 0,3–0,4, основные шлаки 0,5–0,6 Н/м. В типовых силикатных системах наибольшее поверхностное натяжение показывают системы MnO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , FeO-SiO_2 и MgO-SiO_2 . В этих системах поверхностное натяжение уменьшается с увеличением содержания SiO_2 . Следует отметить также, что компоненты P_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O уменьшают поверхностное натяжение FeO , в то время как CaO , MnO , MgO и Al_2O_3 вначале уменьшают, а затем повышают поверхностное натяжение FeO . Поверхностно-активными компонентами шлака являются MnO , SiO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , FeO , Cr_2O_3 и WO_3 , в то время как CaO , CaF_2 , MgO и Al_2O_3 , наоборот, являются поверхностно-неактивными компонентами [11].

МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ФУТЕРОВКА – ШЛАКОВАЯ ФАЗА

Для определения величины межфазного натяжения необходимо рассмотреть условия равновесия на границе раздела трех фаз: жидкости, контактирующей с твердой поверхностью и газом. Исходя из условий равновесия поверхностных натяжений [11]:

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG} \cos \theta, \quad (1)$$

где σ_{BG} — межфазное натяжение на границе фаз А (жидкость, образующая каплю) и В (фаза, на поверхности которой расположена жидкость, образующая каплю), Н/м; σ_{AG} — межфазное натяжение на границе фаз А и G (газовая фаза, окружающая каплю), Н/м; σ_{BG} — межфазное натяжение на границе фаз В и G, Н/м; θ — краевой угол смачивания, град (рис. 1).



Д. Калиш
E-mail: dak@agh.edu.pl

Из уравнения (1) следует, что

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{BG} - \sigma_{AB}}{\sigma_{AG}}. \quad (2)$$

Значение угла θ может изменяться в пределах от 0 до 180 град и является критерием смачиваемости. При $\theta = 0$ происходит полное смачивание, при котором $\cos\theta = 1$, и таким образом $\sigma_{BG} - \sigma_{AB} = \sigma_{AG}$, или $\sigma_{BG} = \sigma_{AB} + \sigma_{AG}$. (3)

При $\theta = 180$ град происходит полное несмачивание. Тогда

$$\sigma_{BG} - \sigma_{AB} = -\sigma_{AG}, \quad (4)$$

или

$$\sigma_{BG} = \sigma_{AB} - \sigma_{AG}. \quad (5)$$

При $\theta < 90$ град жидкость смачивает поверхность твердого тела — притяжение между молекулами соприкасающихся фаз больше, чем действие сил когезии, в результате чего обе фазы стремятся к максимально большой площади контакта. Жидкость под действием сил адгезии разливается, т. е. смачивает поверхность контакта. Чем больше величина θ приближена к нулю, тем полнее это смачивание. Из уравнения (2) следует, что величина θ , а следовательно, и степень смачивания определяются соотношением натяжений на поверхности соприкасающихся фаз. Правильное определение и вследствие этого знание углов смачивания фаз в процессе разбрызгивания шлака — важная составляющая правильного понимания этих процессов. Главная цель процесса разбрызгивания шлака — это адгезия, т. е. взаимное притяжение фаз на границе раздела. Таким образом, работа адгезии $A_{адг}$ — это работа, которую необходимо выполнить для разрыва двух фаз: жидкий шлак — огнеупорный материал на площади соприкосновения 1 м^2 :

$$A_{адг} = \sigma_{ш-г} + \sigma_{ф-г} + \sigma_{ф-ш}, \quad (6)$$

$$\theta_{ф-ш} = 0,$$

$$\sigma_{ф-г} = \sigma_{ф-ш} + \sigma_{ш-г} \cdot \cos\theta_{ш-г}, \quad (7)$$

$$A_{адг} \approx \sigma_{ш-г} + \sigma_{ш-г} \cdot \cos\theta_{ш-г} + \sigma_{ф-ш} - \sigma_{ф-ш} = \sigma_{ш-г} (1 + \cos\theta_{ш-г}), \quad (8)$$

где $\sigma_{ш-г}$ — межфазное натяжение на границе фаз шлак — газ; $\sigma_{ф-г}$ — межфазное натяжение на границе фаз футеровка — газ; $\sigma_{ф-ш}$ — межфазное натяжение на границе фаз футеровка — шлак (рис. 2).

Из уравнения (8) можно вычислить работу, которую необходимо израсходовать для отделения шлака от футеровки.

АДГЕЗИЯ ЧАСТИЦ ОСТАТОЧНОГО ШЛАКА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ФУТЕРОВКИ

Для расчета адгезии частиц шлака с поверхностью футеровки кислородного конвертера, с

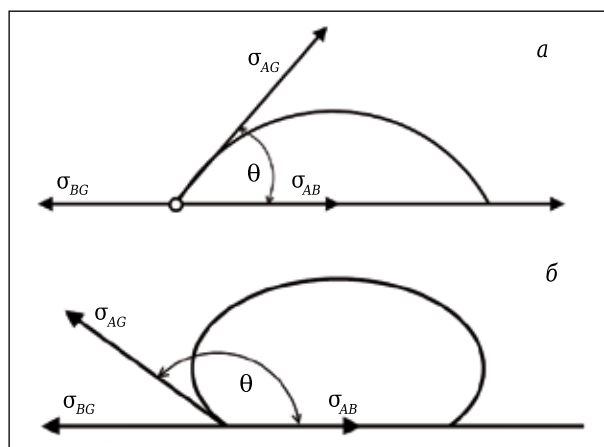


Рис. 1. Форма капель жидкости, соприкасающейся с поверхностью твердого тела и газом на границе раздела трех фаз: а — жидкость смачивает твердое тело; б — жидкость не смачивает твердое тело

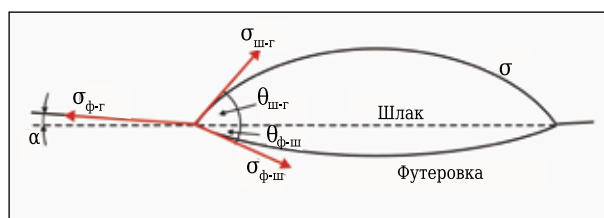


Рис. 2. Равновесие поверхностных сил на поверхности разделения контактирующих жидких фаз

учетом разбрызгивания шлака, применили математическую модель адгезии частиц неметаллических включений, находящихся в жидкой стали, для керамических поверхностей, например погруженных переливов или фильтров, находящихся в промежуточных сталеразливочных ковшах [12]. Адгезия происходит в результате действия капиллярных сил, при этом главную роль здесь играет смачивание поверхности жидким шлаком. Стабильное соединение между шлаковой фазой и футеровкой кислородного конвертера, достигается в результате действия поверхностных сил. На рис. 3, а показана схема футеровки и сферическая часть шлака, образующие прочное соединение [11]; на рис. 3, б, изображены геометрические размеры в области контакта. Радиусы R_1 и R_2 определяют геометрическую форму газового кольца, они определены через радиусы частиц жидкого шлака и угол θ смачивания огнеупорного материала жидким шлаком [12]. Радиус R_2 , получаемый таким способом, называется шейкой, он может быть определен в соответствии с процедурой, описанной в работе [12]. В случае адгезии шлака с футеровкой кислородного конвертера следует принять, что один из радиусов возрастает (теоретически до бесконечности). Эффект адгезии является достаточно сильным, чтобы частица оксида приклеилась к стенке печи.

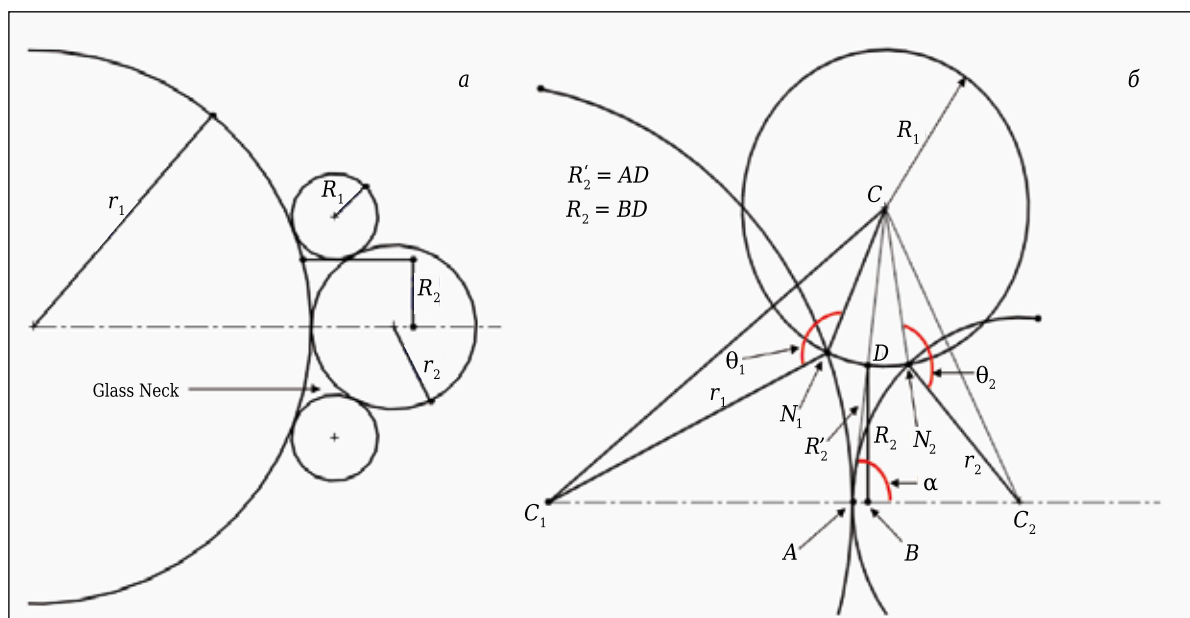


Рис. 3. Геометрия области адгезии двух сферических частиц [12]

На рис. 3, а показаны основные размеры рассчитанной области двух фаз, в том числе вспомогательная переменная:

$$R'_2 = R_2 / \sin \alpha = R_2 / \sqrt{1 - \cos^2 \alpha}. \quad (9)$$

Если радиусы одинаковые, то $R'_2 = R_2$.

При двойном применении закона косинусов для пар треугольников $C-C_1-N_1$ и $C-C_2-N_2$, а также $A-C-C_1$ и $A-C-C_2$ (см. рис. 3, б), получаем зависимости:

$$(r_1 + r_2)(R_2'^2 + 2R_1R_2') + 2r_1r_2R_1(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) = 0, \quad (10)$$

$$\cos \alpha = \frac{R_1(r_1 \cos \theta_1 - r_2 \cos \theta_2)}{(r_1 + r_2)(R_1 + R'_2)}, \quad (11)$$

где R_2 — это радиус кривизны поверхности в области шейки; θ_1 и θ_2 — краевые углы смачивания; α — угол между R_2 и линией, соединяющей середины частиц шлака.

Если радиусы одинаковы, то уравнение представляется в форме [13]

$$R_2^2 + 2R_1R_2 + 2r_1r_2\cos\theta = 0. \quad (12)$$

В соответствии с уравнением Фишера [14] сила адгезии между двумя фазами имеет две причины: разница давлений ΔP и поверхностное натяжение шлака σ_s :

$$F_{\text{адг}} = \pi \cdot R_2^2 \cdot \Delta P_s + 2\pi \cdot R_2 \cdot \sigma_s, \quad (13)$$

где $F_{\text{адг}}$ — сила адгезии, Н; ΔP_s — разность давлений, Па; σ_s — поверхностное натяжение шлака, Дж/м².

Разница давлений ΔP_s , т. е. добавочное давление, выражается из формулы Лапласа

$$\Delta P_s = \sigma_s \cdot (1/R_1 - 1/R_2). \quad (14)$$

Это давление уравновешивается давлением

жидкого шлака, которое является суммой гидростатического давления и атмосферного:

$$\Delta P_s = \rho \cdot g \cdot h_s + P_{\text{атм}}, \quad (15)$$

где ρ — плотность шлака, кг/м³; g — ускорение свободного падения, м/с²; h_s — высота шлака, м.

Зависимость между радиусами шейки R_1 и R_2 следует из уравнения

$$R_1 = \frac{R_2 \sigma}{\sigma + R_2 \Delta P_s}. \quad (16)$$

Расчет значений радиуса R_2 можно выполнить с помощью итерационной процедуры [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Приведенные выше уравнения послужили толчком к расчетам силы адгезии частиц жидкого шлака и футеровки кислородного конвертера. Результаты моделирования приведены в виде графиков, на которых представлены изменения значений силы адгезии в зависимости от начального радиуса частицы шлака r_2 для различных значений угла смачивания θ . Расчет проведен для двух различных высот шлака в конвертере — 1 и 7 м, а также была принята плотность шлака 3000 кг/м³. На рис. 4 показаны изменения $F_{\text{адг}}$ в зависимости от радиуса r_2 при различных значениях угла смачивания θ на различной высоте шлака в конвертере.

Следует отметить, что моделирование проводили при постоянной толщине футеровки кислородного конвертера. Однако в реальности этот параметр будет переменным, потому что он зависит от многих параметров: особенности изначальной кладки футеровки, объема кислородного конвертера, степени износа футеровки

[1, 2], количества плавков в конвертере, частоты выполнения операций по повышению стойкости (факельное торкретирование и разбрызгивание шлака) и многих других. Отсюда следует, что радиус шейки r_2 , как и величина силы адгезии, стремится к постоянным значениям, в то время как радиус частицы растет при фиксированной величине второго радиуса. Ключевую роль здесь играет явление смачивания.

Было установлено также, что адгезия возможна в случае отрицательного значения функции угла смачивания B :

$$B = \left[\left(\frac{4 \cdot (1 - \cos \theta_{S-CM})}{(2 + \cos \theta_{S-CM})} \right)^2 \cdot \frac{2 - \cos \theta_{S-CM} - \cos^2 \theta_{S-CM}}{1 - \cos \theta_{S-CM}} - 4 \right] < 0. \quad (17)$$

Результаты расчета по формуле (17) значений функции угла смачивания B при θ от 60 до 120 град приведены ниже:

B	-2,4	-1,04	1,035	4	8,05	13,38	20
θ , град.....	60	70	80	90	100	110	120

Расчеты показали, что наименьшее значение функции B достигается при $\theta = 60$ град. Было установлено также, что чем более отрицательное значение имеет функция B , тем больше вероятность поглощения (прилипания) частицы шлака футеровкой кислородного конвертера.

ВЯЗКОСТЬ ШЛАКА

Роль вязкости в повышении стойкости футеровки довольно высока [1, 6–8], однако в публикации [6] отмечено, что для более эффективного формирования шлаковой корочки необходимо строго соблюдать некоторые условия, одно из которых — снижение вязкости шлака в момент его раздува. В действительности вязкость шлака описывается сложной функцией, учитывающей химический состав шлака, температуру и парциальное давление кислорода в системе [6]. Поэтому определение вязкости зачастую является сложной задачей. Трудность и высокая стоимость измерения вязкости шлаков привели к развитию ряда моделей вязкости. Авторы настоящей статьи считают, что наиболее точным и подходящим методом расчета вязкости конвертерного шлака является модель Riboud [1].

Совокупные молярные доли X' оксидов шлака с учетом изначально присутствующих оксидов X в шлаке определяются выражениями:

$$X'_{SiO_2} = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}, \quad (18)$$

$$X'_{Al_2O_3} = X_{Al_2O_3} + \{X_{P_2O_5}\}, \quad (19)$$

$$X'_{CaO} = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + \{X_{MgO} + X_{NiO} + X_{CrO} + X_{ZnO} + X_{Cr_2O_3}\}, \quad (20)$$

$$X'_{Na_2O} = X_{Na_2O} + X_{K_2O} + \{X_{Li_2O}\}. \quad (21)$$

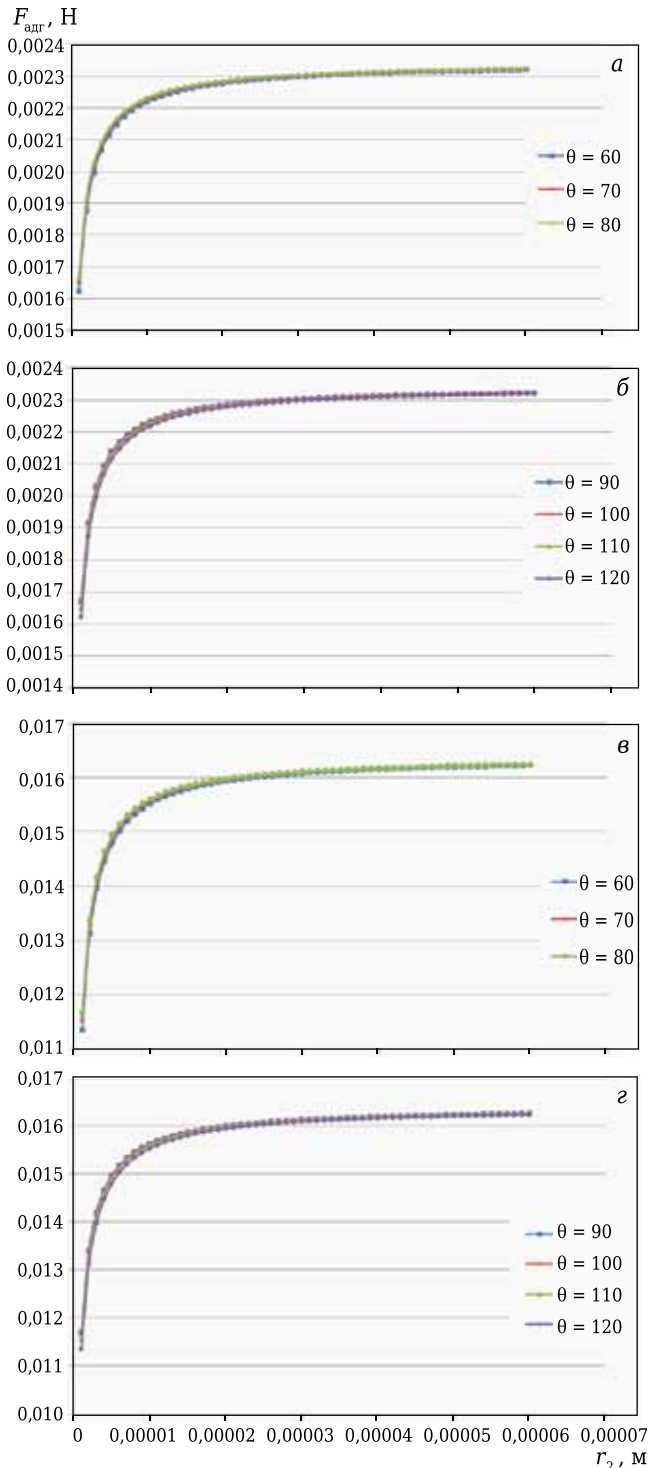


Рис. 4. Зависимости силы адгезии $F_{адг}$ от радиуса частицы r_2 на высоте шлака 1 м при $\theta = 60 \div 80$ град (а); то же при $\theta = 90 \div 120$ град (б); на высоте шлака 7 м при $\theta = 60 \div 80$ град (в); то же при $\theta = 90 \div 120$ град (г)

Кроме того, в расчете необходимо учитывать присутствие в шлаке CaF_2 в виде молярной доли X_{CaF_2} . Таким образом, выполняется условие

$$X'_{SiO_2} + X'_{Al_2O_3} + X'_{CaO} + X'_{Na_2O} + X'_{CaF_2} = 1. \quad (22)$$

Химический состав моделируемых шлаков

Шлак	Массовая доля, %					
	CaO	FeO	MgO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃
1	44,6	13	8	24,8	5,0	3,0
2	41,8	15	10	23,6	5,0	3,0

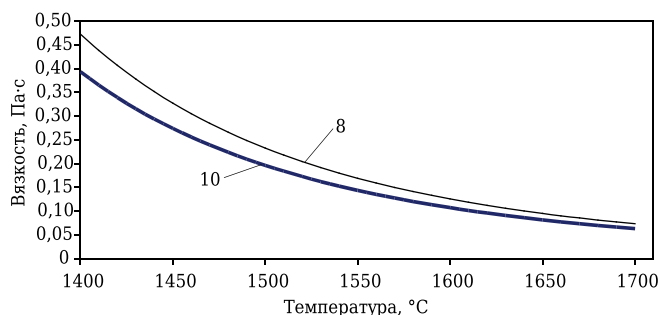


Рис. 5. Влияние температуры на вязкость шлака по модели Riboud при различном содержании MgO (указано на кривых, %)

Динамическая вязкость выражается как функция температуры:

$$\eta = A \cdot T \cdot e^{B/T}, \quad (23)$$

где A и B — параметры функции состава жидкого шлака, выражающиеся в совокупных молярных долях:

$$A = \exp(-19,81 + 1,73X'_{CaO} + 5,82X'_{CaF_2} + 7,02X'_{Na_2O} - 35,76X'_{Al_2O_3}), \quad (24)$$

$$B = 31140 - 23896X'_{CaO} - 46356X'_{CaF_2} - 39159X'_{Na_2O} + 68833X'_{Al_2O_3}, \quad (25)$$

где A и B — функции состава жидкого шлака, молярные доли.

В статье [6] приведены результаты эксперимента, которые указывают на положительную динамику смещения шлака по составу в область MgO. При этом авторы этого эксперимента перед раздувкой шлака увеличили содержание MgO до 10 % и снизили содержание CaO до 41,8 %. Опираясь на результаты и учитывая успешность этого эксперимента, авторами настоящей статьи было проведено моделирование вязкости шлака в период перед продувкой с учетом заданного химического состава и температуры в полости кислородного конвертера. Результаты расчета по модели Riboud (рис. 5) показали, что при более низком содержании FeO и MgO в шлаке (13 и 8 % соответственно) его вязкость выше, чем в том случае, когда их соотношение составляет 15 и 10 %. Однако здесь следует обратить внимание на тот факт, что массовое содержание CaO в шлаке, наоборот, снижалось. Так, при содержании MgO 8 % и CaO 44,6 %, а также при температуре 1500 °C вязкость шлака была равна 0,232 Па·с, а при той же температуре и содержании MgO 10 % и CaO 41,8 % получали вязкость, равную 0,196 Па·с, что свидетельствует об огромном влиянии этих компонентов на вязкость шлака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ряд вычислений, проведенных в этой работе, показал, что радиус шейки, как и величина силы адгезии, стремится к постоянным значениям, в то время как радиус частицы шлака растет (при постоянной величине второго радиуса, т. е. футеровки). Значительная величина радиуса одной из частиц по отношению к другой соответствует условиям адгезии на плоской поверхности. Расчеты подтвердили, что условием адсорбции частицы шлака материалом футеровки является отрицательное значение функции B , которое достигается при небольших краевых углах смачивания.

Главную роль в адгезии между частицами шлака и футеровкой кислородных конвертеров играет химический состав шлаковой частицы (шлаковой фазы), при этом важнейшими характеристиками являются межфазное натяжение и смачивание. Ход процесса адгезии определяют капиллярные и физико-химические свойства шлака (химический состав, вязкость), а также температура процесса разбрызгивания.

Моделирование показало, что с ростом температуры вязкость шлака уменьшается. Аналогично на вязкость шлака влияют повышение содержания FeO и MgO, а также снижение содержания CaO в шлаке.

Библиографический список

1. **Sinelnikov, V. O.** Influence the FeO content on slag viscosity at his spraying. Increase the life of the refractory lining / V. O. Sinelnikov, D. Kalisz // Glass Ceram. — 2016. — Vol. 73, № 3/4. — P. 144–148.
2. **Харлашин, П. С.** К вопросу о повышении стойкости футеровки кислородных конвертеров / П. С. Харлашин, В. О. Синельников, Ассишл Кадхим Мохаммед // Вісник Приазовського державного технічного університету. Сер. : Технічні науки. — 2015. — Vol. 1, № 30. — P. 80–89.
3. **Харлашин, П. С.** Модель расчета термогазодинамических параметров струи в конвертере / П. С. Харлашин, А. Б. Ковура // Металлургическая и горноуродная промышленность. — 2010. — № 7. — С. 97–103.
4. **Протопопов, Е. В.** Новые технологии нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертеров / Е. В. Протопопов, А. Г. Чернятевич, С. В. Фейлер [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2014. — № 6. — С. 7–11.
5. **Галиуллин, Т. Р.** Перспективные технологии нанесения шлакового гарнисажа на футеровку конвертера / Т. Р. Галиуллин, Е. В. Протопопов, А. Г. Чернятевич [и др.] // Новости науки Приднестровья. — 2008. — № 1/2. — С. 98–100.
6. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки конвертеров: огнеупоры, технологические приемы / Л. М. Аксельрод, А. П. Лантеев, В. А. Устинов [и др.] // Металл и литье Украины. — 2009. — № 1/2. — С. 9–15.
7. **Ciechanowska, M.** Model research of the maintenance of the refractory lining of the BOF with «slag splashing» method / M. Ciechanowska, J. Pieprzyca // Hutnik

Wiadomości Hutnicze. — 2014. — Vol. 81, № 3/4. — P. 136–141.

8. **Sinelnikov, V. O.** Modeling viscosity of converter slag / V. O. Sinelnikov, D. Kalisz // Archives of foundry engineering. — 2015. — Vol. 15, № 4, Special Issue. — P. 119–124.

9. **Barron, M. A.** Numerical analysis of slag splashing in a steelmaking converter / M. A. Barron, I. Hilerio // Computer Technology and Application. — 2011. — № 2. — P. 828–834.

10. **Barron, M. A.** CFD Analysis of Influence of Slag Viscosity on the Splashing Process in an Oxygen Steelmaking Converter / M. A. Barron, D. Y. Medina, I. Hilerio // Modeling and Numerical Simulation of Material Science. — 2013. — № 3. — P. 90–93.

11. **Mazanek, T.** Podstawy teoretyczne metalurgii żelaza / T. Mazanek, K. Mamro. — Wydawnictwo Śląskie. — Katowice : Metalurgia, 1969. — 351 p.

12. **Kawecka-Cebula, E.** Filtration of nonmetallic inclusions in steel / E. Kawecka-Cebula, Z. Kalicka, J. Wypatrowicz // Archives of Metallurgy and Materials. — 2006. — Vol. 51, № 2. — P. 113–149.

13. **Sasai, K.** Mechanism of alumina adhesion to continuous caster nozzle with reoxidation of molten steel / K. Sasai, Y. Mizukami // ISIJ Int. — 2001. — Vol. 41, № 11. — P. 1331–1339.

14. **Raiber, K.** Experimental studies on Al_2O_3 inclusion removal from steel melts using ceramic filters / K. Raiber, P. Hammerschmidt, D. Janke // ISIJ Int. — 1995. — Vol. 35, № 4. — P. 380–388. ■

Получено 13.02.17

© Д. Калиш, В. О. Синельников,
К. Куглин, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The International Nanotech & NanoScience Conference and Exhibition

NANOTECH FRANCE 2017

June 28 - 30, 2017 | Paris, France

Nanotechnology for a better world

Nanotech 2017 — конференция и выставка по наноматериалам

28–30 июня 2017 г. г. Париж, Франция

Темы:

- Расширенные группы наноматериалов**
 - Наночастицы. Синтез и приложения
 - Нанокompозиты/бионанокompозитные материалы
 - Наноструктурные / нанопористые материалы и устройства
 - Наноструктурные покрытия, поверхности и мембраны
 - Углеродные наноструктуры
 - Графен
 - Полимеры, получаемые по нанотехнологиям
 - Мягкие нанотехнологии и коллоиды
- Наноматериалы. Изготовление, характеристика и инструменты**
 - Синтез наноматериалов
 - Устойчивое нанопроизводство
 - Характеристика наноматериалов
 - Моделирование на наноуровне
- Наномасштабная электроника**
- Нанотехнологии в области естественных наук и медицины**
- Безопасность нанотехнологий**

www.nanotechfrance.com

УДК 666.762.11:666.364]:669.182.71

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗВЕСТКОВО-СИЛИКАТНЫХ И ИЗВЕСТКОВО-ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПЛАВЛЕННЫХ РАФИНИРОВОЧНЫХ ФЛЮСОВ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Приведены технологические варианты использования известково-глиноземистых плавленных рафинировочных флюсов для обработки стали в АКП. Отмечено, что при этом снижается риск вторичного газонасыщения, уменьшается загрязненность металла НМВ и расход CaF_2

Ключевые слова: известково-глиноземистые плавленные рафинировочные флюсы, внепечная обработка стали, агрегат ковш-печь (АКП), шлаковый режим.

Известен опыт обработки металла в ковшах на выпуске плавки из кислородного конвертера (ККЦ МК «Азовсталь») с применением электроплавленных известково-глиноземистых синтетических шлаков с удельным расходом 45–50 кг/т. Несмотря на высокую степень десульфурации металла, сказалось сверхнормируемое восстановление Ti из шлаковой фазы. На некоторых предприятиях юго-востока Украины (Днепропетросталь, ФСЛЦ ММК им. Ильича — для «Азовмаша») выплавку известково-силикатных и известково-глиноземистых синтетических шлаков производили в отражательных или электродуговых печах. Выпуск плавленной шлаковой композиции основностью 3,5–4,5 проводили в «шлаковни» с последующей закалкой расплава. Выплавленный шлак дробили и использовали при выплавке легированных марок стали с обработкой как в ДСП, так и в ковшах на выпуске плавки.

Принципиально новый подход — самоплавкие шлаковые смеси (СШС); технология ДонНИИчермета (руководитель — Л. И. Крупман). В состав шихты входило до 20 % флуоритового концентрата, 20–24 % натриевой селитры, 14–21 % порошка алюминиевого пассивированного (ПАП), чаще — отсева алюминиевой стружки (ОАС), до 10 % магнезитовой пудры, остальное — известь металлургическая. Смесь загружали на дно ковша, сжигали в специальных стендах с

вытяжкой и далее ковш с готовым жидким шлаком с удельным расходом 7–14 кг/т подавали под выпуск плавки [1]. Смесь применяли в основном в мартеновских цехах Коммунарского (сейчас Алчевского), Макеевского МК, ЕМЗ, ДМЗ, ММК им. Ильича, Днепродзержинского МК.

Отмечено, что вследствие дробления струи металла при ее контакте с полимеризованным синтетическим шлаком с высоким поверхностным натяжением улучшается не только процесс десульфурации [2]. Происходит значительная ассимиляция различных групп неметаллических включений (НМВ) во время выпуска плавки в сравнении с обычной ТШС (3/4 извести и 1/4 флуоритового концентрата, иногда с добавками алюмошлаков). Полученные синтетические шлаки основностью 2,5–4,0 (MgO 2–7 %, Al_2O_3 12–20 %, Na_2O 3–6 % и CaF_2 5–8 %) обеспечивали необходимые технологические свойства. Однако технология была «экологически небезопасной» ввиду значительных выбросов продуктов сгорания во время сжигания СШС до начала обработки. Это сдерживало ее распространение.

Известны труды НПП «Техмет», г. Донецк (разработчик и рук. работ — А. П. Богун), по использованию плавленных рафинировочных флюсов ИРС-2 собственного производства, выплавленных на Донецком камнелитейном заводе «Магма». Коллектив НПП «Техмет» сформирован на базе лаборатории рафинирования и разливки стали ДонНИИчермета. Флюсы основностью 3,3–4,0 общего назначения имели температуру «оплавления» (эквивалент 1/2 высоты образца) 1240–1270 °С, более высокоосновные (4,4–6,0) с увеличенным содержанием Al_2O_3 — 1320–1350 °С. Эти показатели близки к показателям шлаков от СШС. Высокоосновные флюсы ИРС-2 применяли на РУП БМЗ и Алчевском МК,

* В работе принимали участие М. С. Федосова и Е. Ю. Добронравова (✉).



Е. Ю. Добронравова
E-mail: mail@izometica.ru

низкоосновные ИРС-2 — на других предприятиях [3–5].

Формирование «легкоплавкой подложки» в начальный момент шлакообразования при выпуске плавки в ковш улучшало кинетику десульфурации. За счет наличия в шлаке F и Na₂O в предварительно сплавленном (химически связанном) виде с меньшим их угаром шлак в большинстве случаев сохранялся жидкоподвижным большее время, чем при использовании только ТШС. Повышалась продолжительность ассимиляции НМВ.

Следующим этапом были работы Завода металлургических смесей (А. П. Богун, 2009–2011 гг.) по использованию электроплавляемых флюсов СШР-4, в том числе в сочетании с сильными раскислителями SiCa и CaC₂ [6]. Данные по внедренным результатам применения плавляемых флюсов ИРС-2 и СШР-4 приведены в табл. 1.

Приведенные технологические варианты основаны либо на повышении степени десульфурации, либо на сокращении цикла внепечной доводки плавки. Так, на примере обработки флюсами штрипсового сортамента ККЦ МК «Азов-сталь» (флюс СШР-4, 2010–2011 гг.) результаты обработки опытного массива данных показали:

– длительность обработки с применением СШР-4 в среднем на 13,7 мин меньше, чем на сравнительных плавках;

– скорость десульфурации составляет $0,29 \times 10^{-3}$ против $0,20 \cdot 10^{-3}$ %/мин на сравнительных плавках;

– усвоение алюминия на опытных плавках выше: содержание алюминия в готовом металле составило 0,035 % при удельном расходе 0,302 кг/т против 0,033 % при расходе 0,312 кг/т на сравнительных плавках;

– количество удаленной серы составляет в среднем 0,0179 % на опытном и 0,0149 % на сравнительном массиве данных;

– температура металла в начале обработки плавки на ковше-печи ниже в среднем на 3,4 град, в том числе на низколегированных марках ниже на 3,3 град, на штрипсовых ниже на 5,7 град.

Однако с вводом в эксплуатацию агрегатов ковш-печь (АКП) и тонкостенных кристаллизаторов МНЛЗ актуализировался ряд дополнительных вопросов по обеспечению заданных параметров качества металлопродукции. Так, в сравнении с технологией продувки металла молотым (SiCa + CaF₂) штрипсовых марок ста-

Таблица 1. Данные о применении рафинировочных флюсов ИРС-2 (НПП «Техмет», г. Донецк) и СШР-4 (Завод металлургических смесей, г. Донецк) для внепечной доводки стали (чугуна) в ковшах

Предприятие, цех	Период использования ТИС	Вместимость сталеразливочного (чугуновозного) ковша, т	Способ ввода рафинировочных флюсов	Удельный расход рафинировочных флюсов, кг/т	Обрабатываемый марочный сортament стали, чугуна
МК «Азов-сталь», ККЦ	2006–2011 гг.	340	Отдача ИРС-2 (СШР-4) на АКП (СШР-4: на выпуске на дно ковша)	0,6–1,1 (ИРС-2) на АКП, 1,47–2,2 (СШР-4) на выпуске	Штрипсовые (трубные), конструкционные, судосталь
МК «Азов-сталь», МЦ	1999–2011 гг.	230	Отдача с ферросплавами на выпуске в ковш	4,0–4,5 (ИРС-2), 2,2–4,5 (СШР-4)	Рельсовые, конструкционные марки
МК «Азов-сталь», ДЦ	2002–2009 гг.	(140)	Совместно с Mg при обработке чугуна на «колоколе»	2,0–2,5	Десульфурированный передельный чугун с S ≤ 0,011%
АМК, МЦ, затем ЦНРС	2002–2006 гг.	300	В ковш на выпуске из МП, затем при переливе в сталеразливочном ковше (ЦНРС)	На выпуске (МЦ) 3,0–4,0 ИРС-2; на переливе 4,0–7,0 (ИРС-2)	Средне- и низкоуглеродистый, легированный сортament
РУП БМЗ	2000–2012 гг.	110	В ковш на выпуске; при продувке молотым ИРС-2 в ДСП	На выпуске из ДСП 3,3–3,5; с использованием ПКН для вдувания в ДСП 2,0–4,0	Ответственный сортament
ДМЗ, ДЦ	2006–2012 гг.	(140)	Подача на дно ковша на выпуске	Совместно с обработкой Mg-проволокой; ИРС-2 5,0–7,0	Низкосернистые (S ≤ 0,012 %) литейные чугуны в чушках
ММК им. Ильича, ККЦ	1998–2006 гг.	160	Продувка тонкомолотым ИРС-2 на АДС с использованием ПКН для продувки SiCa	1,87–4,15	Штрипсовые, низколегированные марки стали
«Электро-сталь» (Курахово), ЭСПЦ	2010–2011 гг.	60	Подача на выпуске	2,0–3,0	Среднеуглеродистые, в том числе легированные марки

ли (НЛМК, Азовсталь) и регламентированным получением не менее 0,003 % Са (следы) в середине 1990-х годов с вводом в эксплуатацию трайб-аппаратов в начале 2000-х рекомендовалось содержание 0,005–0,006 % Са. Регламентировались отношение Са/Al, Са/S и другие параметры. Примерно к 2004–2006 гг. содержание Са в низкоуглеродистом и легированном листовом прокате уже составляло 0,0010–0,0012 %; каких-либо данных об улучшении уровня механических свойств проката либо показателей качества прокатного передела в этот период нет. Сейчас содержание Са на уровне 0,0012–0,0015 %, при разливке низкоуглеродистых марок стали на сортовых МНЛЗ — до 0,0020 % на многих металлургических предприятиях. Данные о фазовом составе и морфологии НМВ не приводятся. Отношение Са/Al как показатель пластических характеристик выдерживается лишь на заводах трубного профиля. Кроме того, ужесточились требования к снижению вторичного азотирования металла. Более широкое использование SiC и СаС₂ в качестве раскислителей в ряде случаев (при использовании мелких фракций карбидов) сопровождается значительным протеканием экзотермических реакций в шлаке. Это вызывает как дополнительную эрозию огнеупоров шлакового пояса, так и повышение газопроницаемости покровных шлаков в сталеразливочных ковшах.

Одним из технологических вариантов снижения газопроницаемости покровных шлаков при минимизации их толщины является использование плавящихся известково-глиноземистых флюсов — алюминатов кальция. Интересен опыт ми-

рового производителя огнеупорных материалов KERNEOS по их использованию. В общем случае при использовании плавящихся алюминатов кальция ставились две задачи: ускорение формирования покровного шлака заданных химического и минерального составов, обеспечивающих проведение регламентированных процессов доводки стали в ковше; снижение «вторичного» газонасыщения и, как следствие, оптимизация состава и распределения НМВ в готовом прокате. Исходя из обобщенной практики производителя агрегатов АКП [7], в табл. 2 приведены рекомендации по шлаковому режиму доводки стали на АКП. Содержание в шлаке MgO должно составлять 5–10 %, уменьшая таким образом износ огнеупоров. Температура растворения шлака выше 1600 °С допускается благодаря использованию защищенной дуги для нагрева стали.

После подачи легирующих следует добавить синтетический шлак, который в основном состоит из извести (СаО) и алюмината (Al₂O₃ или боксит). Если используется доломитовая известь, то основным параметром следует считать содержание в шлаке MgO (~5 %). Не рекомендуется добавлять плавиковый шпат (СаF₂), поскольку он неэкологичен и сокращает срок эксплуатации футеровки АКП. До расплавления металла рекомендуется использовать синтетические шлаки для обработки марок стали с узким пределом по содержанию водорода. Преимуществом является хорошая растворимость, но это не очень экономично. Во избежание быстрого износа огнеупоров из-за высокой степени излучения дуги рекомендуется использовать защищенную дугу при минимальном содержании шлака в ковше в количестве 10 кг/т жидкого металла. Длина дуги определяется напряжением. Для предотвращения рекристаллизации стали графитом электрода минимальная длина дуги должна быть от 50 до 120 мм в зависимости от ввода энергии и мощности ковша. При увеличении мощности ковша растёт и длина дуги.

Приведенный выше технологический вариант использования алюминатов кальция рассчитан на цикл обработки плавки на АКП около 35

Таблица 2. Рекомендации по шлаковому режиму доводки стали на АКП

Оксид	Содержание оксида в стали, %, при ее раскислении	
	кремнием [1]	алюминием [2]
CaO	40–50	45–60
MgO	≤10	≤10
Al ₂ O ₃	≤20	25–40
SiO ₂	25–40	≤20
FeO + MnO	<0,5	<0,5

Таблица 3. Основные показатели снижения затрат на производство балочной заготовки

Показатели затрат	Величина снижения	Технологический параметр	Обычная технология	Рекомендуемый вариант
Снижение:				
брака на прокатном переделе	5–10 % (отн.)	Окисленность металла	–	<10 ppm на АКП и 15–30 ppm в промежуточном ковше
расхода СаF ₂	0,3 кг/т	Стойкость футеровки сталеразливочных ковшей	65 плавов	70 плавов (+7 % абс.)
расхода электро-энергии	1,0 кг/т	Десульфурация, конечное содержание S	<300 ppm S	Достижение <300 ppm S менее чем за 30 мин
удельного расхода:		Стойкость футеровки сталеразливочных ковшей	75 плавов	85 плавов (+11 % абс.)
СаF ₂	1,4 кг/т			
MgO (гранулы)	0,64 кг/т			
SiC (брикет)	0,14 кг/т			
Увеличение расхода флюса LDSFRG	0,5 кг/т (от 1,8 до 2,3)			

Таблица 4. Основные показатели снижения загрязненности НМВ при производстве подшипниковой стали

Типы НМВ	Длина НМВ (1000-кратное увеличение), мкм, полученная по технологии		Примеси	Содержание примесей, ppm, полученных по технологии	
	обычной	рекомендованной		обычной	рекомендованной
А: сульфиды					
В: строчечные	1,90	0,80	[S]	50	40
С: силикаты					
Д: глобулярные	0,40	0,30	[H]	1,5	1,03

мин. Флюс присаживается в определенном соотношении с известью порционно при продувке металла через пробки; масса присадок рассчитывается, исходя из требуемого содержания S в готовой стали с учетом количества вводимых при этом раскислителей Al, Si, Ca. Другой вариант использования алюминатов кальция направлен на снижение загрязненности стали НМВ. В табл. 3 приведены основные показатели снижения затрат на производство балочной заготовки ([C] 0,11–0,21 %) с использованием флюса LDSFRG на выпуске плавки в ковш при увеличении расхода флюса от 1,8 до 2,3 кг/т.

На примере производства подшипниковой стали марки 100GB при условии сохранения базовых величин [S] и [H] получено снижение загрязненности НМВ при использовании флюса LDSFLT. Основные показатели представлены в табл. 4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Применение известково-силикатных и известково-глиноземистых флюсов (синтетических шлаков) способствует повышению кинетических факторов десульфурации и снижению ряда ресурсо- и энергосоставляющих калькуляции производства жидкой стали на агрегатах АКП, УДМ.

Библиографический список

1. А. с. 430166 СССР от 05.10.1977 / Л. И. Крупман, А. Е. Сочнев, Б. В. Гавронский, С. П. Ефименко, Л. М. Покрасс, А. В. Воропаев, В. В. Мосиашвили, А. М. Офенгенден.
2. А. с. 434100 СССР от 25.01.1977 / А. Е. Сочнев, Б. В. Гавронский, Л. И. Крупман, А. М. Оконников, В. С. Чумаченко, В. М. Гудкевич.
3. Исаев, О. Б. Комплексное использование высокоосновных теплоизолирующих, шлакообразующих, рафинировочных и разливочных смесей при высокоскоростной разливке на слабовых МНЛЗ / О. Б. Исаев, В. В. Акулов, А. И. Троцан [и др.] // Черная металлургия. — 2007. — № 7. — С. 25–31.
4. Богун, А. П. Смеси и флюсы для разливки на МНЛЗ, в слитки и десульфурации металлургических расплавов / А. П. Богун // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2004. — № 7. — С. 16–21.
5. Богун, А. П. Производственный опыт использования шлакообразующих и рафинировочных смесей ново-

2. В условиях «малошлаковых процессов» внепечной доводки стали в зависимости от марочного сортамента и условий разлива целесообразно получение технологически необходимого содержания (Al_2O_3) в покровном шлаке за счет использования флюсов — «алюминатов кальция». Они ускоряют шлакообразование без экзотермических реакций, обладают более высокой скоростью шлакообразования в сравнении, например, с алюмотермическими шлаками.

3. При раннем наведении плотных «полимеризованных» покровных шлаков в сталеразливочном ковше за счет использования флюсов $CaO-Al_2O_3$ снижается риск «вторичного» газонасыщения во время интенсивной продувки плавки на АКП. Это находит косвенное подтверждение в увеличении и выходе годного на прокатном переделе.

4. Снижение загрязненности металла НМВ при обработке плавки флюсами $CaO-Al_2O_3$ отмечено даже на высокоуглеродистом подшипниковом сортаменте с относительно низкой температурой внепечной доводки.

5. Снижение расхода CaF_2 за счет введения в технологию ВОС флюсов $CaO-Al_2O_3$ способствует повышению стойкости футеровки сталеразливочных ковшей.

го поколения при ковшевой обработке и непрерывной разливке стали / А. П. Богун, Д. А. Галинков, Ю. В. Галагура [и др.] // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2003. — № 8. — С. 106–110.

6. Матюхов, С. А. Особенности технологии десульфурации стали на выпуске с использованием смеси СШР-4 производства ООО «Завод металлургических смесей»: Материалы 3-й конференции УКАС «50 лет непрерывной разливки стали в Украине» / С. А. Матюхов, С. А. Вильдяйкин, А. П. Богун [и др.]. — 2010. — С. 156–159.

7. Инструкция по управлению процессом обработки стали. Донецк, ДМЗ-13100000. VAI-FUCKSDDU. SE3|PBS001. — С. 31–40. ■

Получено 01.02.17

© А. П. Богун, Н. А. Годынский, 2017 г.

А. В. Саитов, д. т. н. В. Ю. Бажин (✉), к. т. н. Р. Ю. Фещенко

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:621.357.1

ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ФУТЕРОВКИ ИЗ ГРАФИТИРОВАННЫХ КАТОДНЫХ БЛОКОВ В СОВРЕМЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРАХ

Угольная футеровка в виде катодных блоков с различным содержанием графита в условиях электролиза подвергается механическому износу вследствие интенсивного движения расплава, который является более значительным, чем для блоков из аморфного углерода. Обсуждена проблема эксплуатации футеровки из графитированных катодных блоков. После проведенной аутопсии катодных устройств изучено состояние некоторых участков футеровки алюминиевого электролизера с блоками различной степени графитации. Изучены и определены причины преждевременного выхода из строя электролизеров с графитсодержащими подовыми блоками. Приведены результаты измерений температуры катодных устройств мощных электролизеров.

Ключевые слова: футеровка, углеграфитовый блок, алюминиевый электролизер, степень графитации, аутопсия.

ВВЕДЕНИЕ

Основным недостатком электролитического производства алюминия способом Эру – Холла является его энергоемкость. Чтобы получить 1 кг алюминия-сырца необходимо затратить от 12 до 14 кВт·ч электроэнергии, что составляет 40 % стоимости производства [1, 2]. Поэтому сокращение материальных расходов и энергоемкости процесса является главной задачей электролиза алюминия. По этой причине в последнее время в углеродсодержащей футеровке современных алюминиевых электролизеров все чаще применяются графитовые катоды, т. е. такие катодные блоки, в которых основным компонентом является графит с различной степенью графитации.

Срок службы и эффективность работы алюминиевых электролизеров определяется качеством углеродной футеровки, главным образом ее электропроводностью, теплопроводностью, химической устойчивостью к воздействию натрия и электролита. Соответственно, футеровка, основу которой составляют углеграфитовые подовые катодные блоки, зависит от конструкции и мощности алюминиевых электролизеров. По данным международной классификации [3], известно применение в катодах полуграфитовых обожженных, графитовых обожженных и графитированных катодных блоков. При увеличении содержания графита в подовых блоках катодного

устройства уменьшаются их удельное электросопротивление и относительное удлинение, при этом возрастают удельная теплопроводность и сопротивление тепловому удару. Величина теста Рапопорта характеризует стойкость блоков против разрушающего воздействия проникающего в них атомарного натрия [4]. Недостаток углеграфитовых катодных блоков — их подверженность абразивному износу по сравнению с аморфными за счет истирания подины глиноземными осадками, а также при интенсивном движении металла в различных магнитодинамических условиях и в процессе выливки металла. Предварительное изучение образцов катодной футеровки в лабораторных условиях показало, что наибольшей стойкостью обладают графитированные подовые блоки [5], имеющие значение теста Рапопорта 0,1–0,2 %, но их стоимость высока. Зарубежные фирмы в настоящее время все чаще используют подовые блоки с добавками 70–80 % графита [6], цена которых значительно ниже. Помимо этого, во время электролиза усиливается влияние износа на отдельные графитовые частички, что изменяет поверхностную пористость и ухудшает механические характеристики катодного блока в целом.

Для получения информации о причинах преждевременного выхода из строя футеровки из подовых блоков с различной степенью графитации необходимо провести аутопсию (сухую выбивку) и детально изучить состояние отработанной подины катодного устройства алюминиевого электролизера. В настоящей работе собрана информация, касающаяся разрушения различных участков катодной футеровки после отключения электролизеров на капитальный ремонт, для



В. Ю. Бажин
E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

оценки влияния степени графитации катодных блоков на стойкость и износ футеровки.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ПОДИН АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

При испытаниях подовых блоков с различным содержанием графита через 2 года после начала опытно-промышленной эксплуатации электролизеров были измерены технологические параметры. В таблице показаны свойства подовых блоков с различным содержанием графита (производитель — Новосибирский электродный завод, ООО «Энергопром»). Этими блоками были футерованы катоды некоторых экспериментальных электролизеров с обожженными анодами.

Для оценки качества подины современных электролизеров с обожженными анодами после службы в среднем более 900 сут была проведена сухая выбивка шахты электролизера (аутопсия участков подины). Визуальный осмотр углеграфитовых подин электролизеров показал (рис. 1, а), что износ поверхности катодов идентичен, без вспучиваний участков и очагов проникновения электролита. Видно, что разрушающие процессы в футеровке были минимизированы, стабильность положения блоков достигнута за счет теплофизических характеристик углеграфитового слоя футеровки, которые обеспечили стабильный тепловой баланс с огнеупорными слоями, особенно в нижней части цоколя (рис. 1, б). Во время аутопсии в поперечном разрезе углеграфитовых блоков крупных трещин не обнаружено.

Углеграфитовая подина имеет характерные недостатки в виде выработанных полостей катодных блоков глубиной до 10–20 см. Следует отметить, что межблочные швы остаются практически неизменными, а подина имеет рельефный характер поверхности с выработками между ними. В некоторых демонтированных катодных устройствах обнаружен проникший в огнеупорный цоколь металл в виде пластин размерами 10–15 мм в швах между кирпичами. Скопление металла в нижней части цоколя и под блоками из УГМ (в районе



Рис. 1. Состояние поверхности подины, смонтированной из углеграфитовых блоков с 70–80 % графита (а); б — поперечный разрез блока

блюдомсов) указывает на образование свободных полостей и трещин во время эксплуатации. Текущие замеры температуры блюмсов и повышенное значение перепада напряжения в блюмсах U_n во время эксплуатации электролизера подтверждаются результатами аутопсии на идентичных участках с проникновением металла.

Заметные локальные изменения наружной температуры при стандартных измерениях с помощью контактных термопар днища катодного кожуха появляются тогда, когда металл проникает достаточно глубоко через межблочный шов или трещины в футеровке с последующим его движением по верху сухого барьерного слоя (СБС). Определить расположение внедренного в футеровку алюминия можно после выполнения предусмотренных технологическими инструкциями процедур — измерений температуры блюмсов, наружных боковых стенок и днища катодного

Свойства подовых блоков с различным содержанием графита

Показатели	Блоки с содержанием графита, %				
	0	30	40	50	70
Плотность, г/см ³ :					
истинная	1,95	1,91–1,95	1,92–1,94	1,96–1,98	2,11
кажущаяся	1,61	1,57–1,58	1,54–1,60	1,59–1,62	1,68
Пористость, %:					
общая	–	17–19	18–20	18–22	24,0
открытая	1,5	14–16	–	15–17	–
Удельное электросопротивление, мкОм·м	30	26–29	30–33	24–28	21–24
Теплопроводность (20 °С), Вт/(м·К)	16	9–12	12–14	14–16	16–18
Предел прочности при сжатии, МПа	29	34–41	40–45	31–46	46,5
Относительное удлинение, %	0,34	0,6–0,7	0,5–0,6	0,47–0,52	0,48
Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ^{–6} град ^{–1}	2,32	2,2–2,5	2,3–2,6	2,4–2,6	3,2
Содержание золы, %	4,1	2,4	2,2	2,0	1,2

кожуха. Характер температурного поля поверхности катодного кожуха, температура блумсов и распределение тока по блумсам могут служить критериями оценки текущего состояния катода. Чем больше металл проникает внутрь футеровки, тем значительно изменяется температурный фон подины, а следовательно, и температура днища кожуха. По поверхности днища катодного устройства температура измеряется по проекции оси для каждого блумса в трех точках — в центре на пересечении проекции блумса с продольной осью электролизера и в двух точках в зонах пересечений проекций оси блумса с проекцией контура анода на днище. На рис. 2 показано температурное поле блумсов, днища и боковых стенок катодного кожуха опытного электролизера с катодными блоками, содержащими 70–80 % графита. Значения температур подтверждаются и соотносятся с более высокими измеренными значениями перепада напряжения в блумсах № 3–7.

При аккумуляции избытка тепла от огнеупорных материалов жидкий электролит движется в сторону углеграфитовых блоков в направлении прохождения тока, и за счет давления внутри полости происходит его перемещение вверх. В результате швы подины раскрываются и частично разрушаются, после чего начинается интенсивное проникновение металла в цокольную кладку. Движение расплава в сторону днища катодного кожуха вызывает локальные покраснения. Интенсивное проникновение металла приводит к его прорыву на нулевую отметку.

По результатам анализа абразивных и химических воздействий на поверхность углеграфитовой подины, износ катодного устройства составляет 1,5–2,5 см в год. Исследование отобранных образцов футеровки в этих зонах выявило наличие карбида алюминия, который образуется в результате локальных реакций алюминия с углеродом, когда на поверхности катода образуется Al_4C_3 . Карбид алюминия растворяется в металле и электролите и в результате оставляет после себя углубление. Присутствие Al_4C_3 на верхней

поверхности катодного блока выявлено и в поперечном сечении после резания катодного блока. Химические реакции, которые происходят на поверхности катода и обусловлены взаимодействием углерода с алюминием [7]: $4Al + 3C = Al_4C_3$.

При увеличении криолитового отношения (КО) растет содержание натрия в алюминии, что приводит к его повышению и в графите, кроме случая, когда высокое КО расплава приводит к образованию плотной пленки Al_4C_3 на поверхности графита, которая препятствует проникновению натрия: $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$. В подине отключенного электролизера (в отличие от аморфной углеродсодержащей подины с огнеупорным цоколем) подовые блоки и скоксовавшиеся периферийные швы пропитаны натрием.

Анализ температурных полей теплоотдающих поверхностей катодных кожухов и схем распределения тока по блумсам в электролизерах с подовыми блоками с содержанием 70–80 % графита показал, что в катодах этих электролизеров практически отсутствуют заметные алюминиевые прослойки, которые, как правило, присутствуют в подинах рядовых электролизеров с аморфными блоками и блоками при содержании графита 30–40 %. Следует отметить, что в настоящее время отсутствует методика, с помощью которой можно достаточно достоверно оценить текущее изменение прочности катода и, соответственно, спрогнозировать срок службы электролизера при изменении нескольких элементов футеровки катода.

Измерение глубины выработки подины из катодных блоков с различной степенью графитации подтверждает зависимость степени механического износа от содержания графита. В точке максимальной эрозии толщина слоя остаточного графита составляет 7–8 см. Неоднородный уровень выработки углеграфитовых блоков можно объяснить наличием локализованных областей с высокой плотностью тока из-за его неравномерного распределения по подине [8]. Для прогноза срока службы электролизера потребуется проведение аутопсии большего количества электролизеров. По полученным данным можно определить скорость износа поверхностных слоев подины в зависимости от срока службы электролизера. С учетом степени графитации катодных секций, скорости эрозии подины в зависимости от срока службы и при согласовании значений температуры днища кожуха с перепадами напряжения в блумсах (с помощью измерений специальным Г-образным щупом в центре подины) можно дать прогноз работы электролизера в целом. Измерения производили как на отключенных, так и на действующих электролизерах от центра подины к ее боковым сторонам (рис. 3).

В процессе выполнения сухой выбивки также постоянно наблюдали за состоянием швов подины. В целом качество подовой массы и набивки соответствовало стандарту. Однако во время аутопсии наблюдались сколы блоков, образовавшиеся

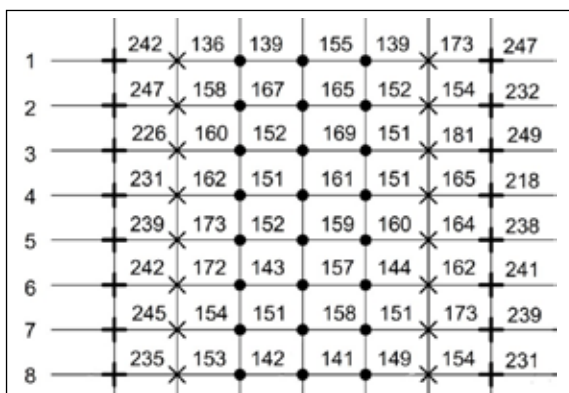


Рис. 2. Температурное поле днища (●), блумсов (+) и стенок участка (x) катодного кожуха электролизера с обожженными анодами

в процессе набивки швов, в которых пропитка расплавом была более интенсивна. Следует отметить также, что инфильтрация фтористых солей в огнеупорный цокль и СБС происходит не только вдоль границ швов – блок, но и по мелким вертикальным трещинам в графитированных подовых блоках (рис. 4). Значительное количество таких трещин обнаружено в блоках на участках с максимальной деформацией подин, которые образовались в процессе вспучивания подины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для современных алюминиевых электролизеров, работающих при повышенной плотности тока с увеличением размеров катодного устройства, требуется использование углеграфитовых блоков повышенной термостойкости и электропроводности при низком расходе электроэнергии на 1 т нарабатываемого металла. Таким образом, при высокой амперной нагрузке становится целесообразным использование катодных блоков с высокой степенью графитации — 70–80 %. Снижение удельного электросопротивления и повышение теплопроводности графитовых обожженных блоков позволяет компенсировать влияние токовой нагрузки, снизить градиент температур и термические нагрузки, что приводит к увеличению выхода по току.

В результате аутопсии электролизеров после визуального осмотра подин получена информация об основных разрушающих воздействиях на графитированные блоки и факторах, влияющих на срок службы электролизера. При этом после проведения измерений перепада напряжений, температур и степени износа при помощи специального Г-образного шупа появляется возможность эффективного прогноза срока службы электролизера до отключения его на капитальный ремонт. Низкий срок службы некоторых электролизеров объясняется тем, что после сухой



Рис. 3. Измерение механического износа катодной поверхности



Рис. 4. Продольные трещины вдоль подового блока

выбивки была выявлена совокупность нескольких взаимовлияющих негативных причин.

Для обеспечения высокого срока службы необходима реализация мероприятий, направленных на устранение всех выявленных недостатков, что позволит выбрать рациональный состав футеровочных материалов для современного алюминиевого электролизера.

Библиографический список

1. **Галевский, Г. В.** Металлургия алюминия. Технология, электроснабжение, автоматизация : учебное пособие для вузов. — 3-е изд., перераб. и доп. / Г. В. Галевский, Н. М. Кулагин, М. Я. Минцис, Г. А. Супрун-динов. — М. : Флинта: Наука, 2008. — 529 с.
2. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis (3rd edition) / M. Sorlie, H. Oye. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag Marketing und Kommunikation GmbH, 2010. — 650 p.
3. **Lombard, D.** Aluminium Pechiney Experience With Graphitized Cathode Blocks / D. Lombard, T. Beheregaray, B. Feve, J. M. Jolas // Light Metals. — 1998. — P. 653–658.
4. **Ранопорт, М. Б.** Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия / М. Б. Ранопорт. — М. : ЦНИИцветметинформация, 1967. — 67 с.
5. **Костиков, В. И.** Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Металлургия, 1981. — 184 с.
6. **Zolochovsky, A.** Rapoport – Samoilenko test for cathode carbon materials. II. Swelling with external pressure and

effect of creep / A. Zolochovsky, J. G. Hop, G. Servant [et al.] // Carbon. — 2005. — Vol. 43. — P. 1222–1230.

7. **Салькова, Е. А.** Изучение взаимодействия алюминиевого электролита с футеровочными материалами электролизных ванн / Е. А. Салькова, Г. В. Архипов, И. В. Дубова // Сборник статей «Алюминий Сибири-99». Красноярск, 2000. — С. 70–76.

8. **Сизяков, В. М.** Особенности разрушения подины высокоамперного электролизера / В. М. Сизяков, В. Ю. Бажин, Р. К. Патрин, Р. Ю. Фещенко, А. В. Саитов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 5. — С. 5–8.

Sizyakov, V. M. Features of high-amperage electrolyzer hearth breakdown / V. M. Sizyakov, V. Yu. Bazhin, R. K. Patrin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 151–154. ■

Получено 07.11.16

© А. В. Саитов, В. Ю. Бажин, Р. Ю. Фещенко, 2017 г.

IMERYS

REFRACTORY MINERALS



*The broadest
mineral portfolio
for high
performance
refractories*

PEKJAMA



IMERYS
Refractory Minerals

www.imerys-refractoryminerals.com

УДК 549.613.1.002.2

ПРОИЗВОДСТВО И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОГНЕУПОРНЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНДАЛУЗИТА И МУЛЛИТА. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ОГНЕУПОРНЫЕ СВОЙСТВА

Муллитовые огнеупоры составляют одну из основных групп кислых огнеупоров. Превосходные термо-механические свойства и стойкость делают их главным компонентом в составе многочисленных огнеупорных изделий. Рассмотрены основные свойства изделий на основе андалузита и муллита, исследовано влияние чистоты минерала на улучшение их рабочих характеристик в приложениях, где требуется огнеупорность.

Ключевые слова: огнеупорные сырьевые материалы, андалузит, муллит, термическое расширение.

МУЛЛИТ И АНДАЛУЗИТ: СТРУКТУРА МИНЕРАЛОВ И МУЛЛИТИЗАЦИЯ

Большинство кислых огнеупорных материалов вписываются в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 1), которую характеризуют три фазы: кремнезем, муллит и корунд. Фазы термодинамически стабильны при высоких температурах, с конгруэнтными точками плавления соответственно при 1726, 1853 и 2054 °C [1]. Из-за высоких температур ликвидуса и образования эвтектики (1595 °C) считается, что алюмосиликаты имеют хорошие огнеупорные свойства, однако содержание примесей может значительно влиять на их рабочие характеристики. В частности, щелочи, оксиды щелочноземельных металлов или даже оксид железа могут стать причиной существенного ухудшения огнеупорных характеристик до такой степени, что содержание примесей часто считается более критическим показателем для определения огнеупорных характеристик, чем содержание глинозема.

Муллит состава $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ или $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ обладает рядом важных свойств для использования в огнеупорных системах: низкими ТКЛР и теплопроводностью, хорошей химической стойкостью, отличной термомеханической устойчивостью. К сожалению, муллит редко встречается в природе. Поэтому для огнеупорной промышленности муллит получают искусственно путем обжига различных алюмосиликатов с подобран-

ным химическим составом, содержащих глины, каолин, различные тонкоизмельченные силикаты и глиноземы.

Среди алюмосиликатного сырья наилучшим натуральным источником муллита является андалузит. Он может быть обогащен для достижения высокого коэффициента чистоты, поскольку он доступен при размере до 8 мм.

Андалузит преобразуется в муллит при относительно низкой температуре и незначительном объемном расширении (+4,5 %). По этой причине в огнеупорах андалузит находит применение как обожженный (обоженный кирпич) или как необожженный материал (необожженный кирпич, огнеупорные бетоны, пластичные смеси), позволяя таким образом использовать положительный эффект расширения, возникающего на стадии муллитизации. В отличие от большин-

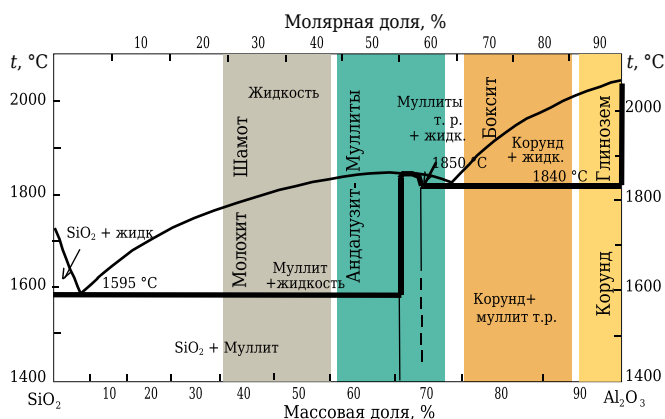


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (без учета влияния примесей)

Д. Фрулли

E-mail: alex.bobkov@imerys.com

ства других алюмосиликатов муллитизация андалузита не требует дегидратации, следовательно, не вызывает внутренней пористости. По этой причине огнеупоры на основе андалузита, как безобжиговые, так и обожженные, имеют существенно более низкую пористость, чем боксит или шамот. При применении в огнеупорных бетонах это характерное свойство андалузита приводит к их повышенной коррозионной стойкости, а также к пониженной водопотребности.

Процесс и кинетику муллитизации изучали многие исследователи [2]. В нескольких работах [3] исследовали влияние на муллитизацию примесей, была выявлена прямая корреляция между скоростью муллитизации и чистотой исходно-

го андалузита. Чем ниже содержание примесей, тем выше количество получаемого при обжиге муллита.

ОГНЕУПОРНЫЕ СВОЙСТВА И РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Учитывая высокое содержание глинозема в изделиях на основе андалузита, их рабочие характеристики часто сравниваются с характеристиками муллита и боксита. На рис. 2 показано количественное сравнение рабочих характеристик этих трех классов огнеупорных материалов, определяемых в соответствии с критериями, которые считаются критическими в современной огнеупорной промышленности. Несмотря на сходное содержание глинозема, рабочие характеристики материалов заметным образом различаются. Стойкость к коррозии и абразивному износу, вероятно, является главным свойством, характеризующим рабочие характеристики боксита, что делает этот материал подходящим для футеровки, которая подвергается сильным механическим и химическим воздействиям.

С другой стороны, из-за высокого содержания свободного железа стойкость к монооксиду углерода СО часто считается слабым местом боксита. Поэтому не рекомендуется применение этого материала в воздухоподогревателях в чугунном производстве или в анодных печах алюминиевой промышленности, где материал подвергается воздействию монооксида углерода при низких температурах.

Термическое расширение и стойкость к термическому удару

Стойкость к термическому удару (СТУ), и в более широком смысле любое свойство, связанное с термомеханической устойчивостью, традиционно считается одной из самых главных особенностей муллита и муллитовых материалов. Это частично объясняется низким ТКЛР, характерным для любого муллитового материала ($4,5 \cdot 10^{-6}$ – $6,5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), в то время как корундовые материалы, такие как боксит, коричневый корунд, белый корунд или табулярный глинозем, имеют ТКЛР выше $8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. На рис. 3 показан график термического расширения некоторых материалов.

Среднее термическое расширение андалузита составляет 0,6–0,7 % в диапазоне 0–1000 °С и слегка понижается после окончательного преобразования андалузита в муллит. Среди остальных материалов самый низкий показатель термического расширения демонстрирует плавленный кварц. Этот материал полностью состоит из аморфного кварца и обладает характеристиками, которые можно ожидать от любой стеклофазы с высокой степенью чистоты. К сожалению, из-за кристаллизации стекла, которая начина-

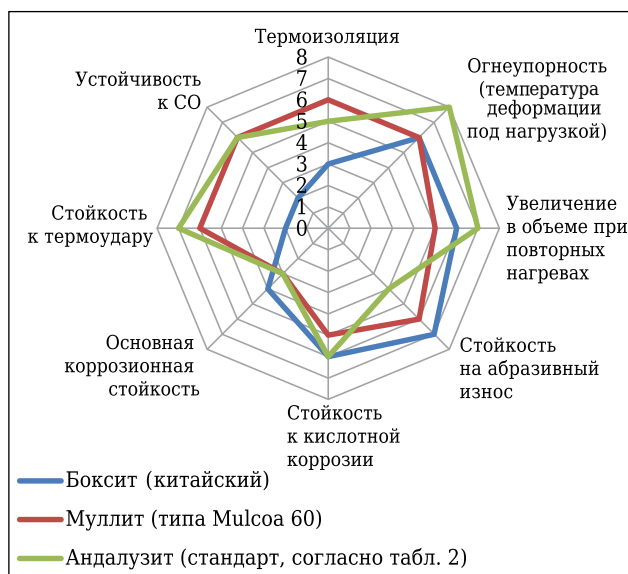


Рис. 2. Количественное сравнение рабочих характеристик трех классов огнеупоров (градуирование от 0 до 8, где 0 — самый низкий показатель)

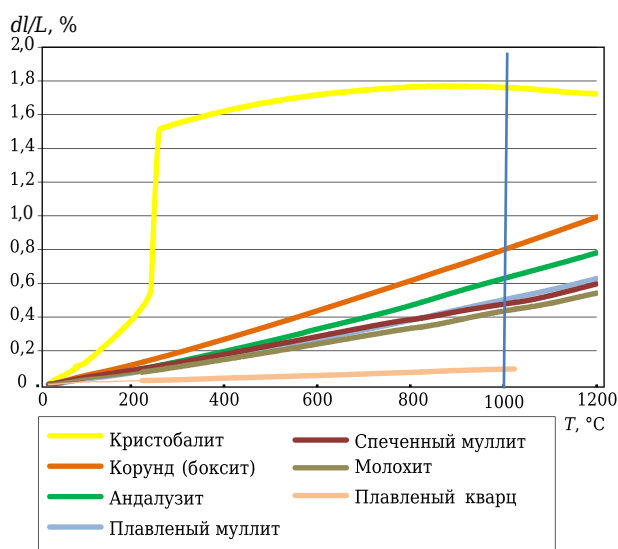


Рис. 3. График термического расширения некоторых материалов

ся выше 1000 °С, использование этого материала ограничено. В то же время существуют материалы, которые сочетают в себе преимущества мullита и аморфной фазы, что позволяет оптимизировать стойкость к термическому удару. Одним из таких материалов является молохит — композитный материал, полученный из мullита (~55 %) и аморфной фазы (45 %), при помощи особого производственного метода, который предотвращает формирование кристобалита. Поэтому молохит широко применяется там, где требуются низкое термическое расширение и высокая стойкость к термическому удару, например в печной фурнитуре.

За последние десятилетия был разработан ряд моделей, прогнозирующих характеристики стойкости к термическим ударам разных материалов в зависимости от их внутренних свойств. Традиционная модель, основанная на теории термоупругости [4], устанавливает корреляцию между стойкостью к термическим ударам и некоторыми свойствами материала, например ТКЛР, модулем Юнга и теплопроводностью. Недавние исследования [5], однако, подчеркивают влияние композитной структуры материала на стойкость к термическому удару, уделяя особое внимание сетке микротрещин, образующейся в результате несоответствия ТКЛР между различными фазами или различными направлениями в кристалле. Анизотропия призматического кристалла андалузита приводит к тому, что вдоль кристаллографических осей ТКЛР принимает три разных значения (рис. 4). Таким образом, различия значений ТКЛР между агрегатами и матрицей андалузита могут вызвать либо расслоение на поверхности, либо радиальные микротрещины в матрице вокруг агрегатов (рис. 5). Это явление считается одной из главных причин превосходной стойкости к термическому удару огнеупоров на основе андалузита.

Температура деформации под нагрузкой

Рабочие характеристики огнеупорного материала в условиях воздействия высоких температур сильно зависят от его минерального состава. В частности, количество и характер аморфной фазы играют важную роль в таких свойствах, как деформация под нагрузкой при высоких температурах и сопротивление ползучести. Как было отмечено ранее, наличие примесей существенно образом способствует

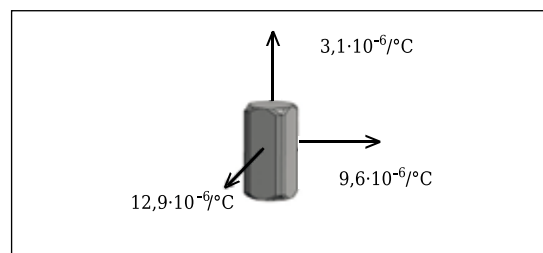


Рис. 4. Анизотропия кристалла андалузита: разные значения ТКЛР вдоль разных кристаллографических осей

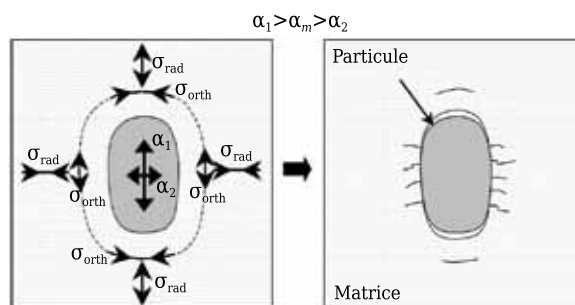


Рис. 5. Моделирование формирования микротрещин на границе кристалла андалузита (Kakroudi [5])

образованию аморфной фазы [6]. Более того, вязкость этой аморфной фазы резко снижается из-за наличия примесей, в частности оксидов щелочных металлов, например K_2O и Na_2O . Из-за этого температура размягчения материала снижается.

Становится очевидно, что деформация горячего материала под нагрузкой будет снижаться за счет уменьшения количества примесей, в частности, если примеси сосредоточены в матрице огнеупора. На рис. 6 показана микроструктура кристалла мullитизированного андалузита, который, по сути, можно характеризовать как естественный композит. Низкое содержание и высокая вязкость жидкой фазы вкупе с ориентированными нитями мullита образуют матрицу, которая придает огнеупорам повышенную стойкость к высокотемпературным нагрузкам. Как показано в нескольких предыдущих работах [7], андалузитовые огнеупоры отличаются также очень высоким сопротивлением ползучести при

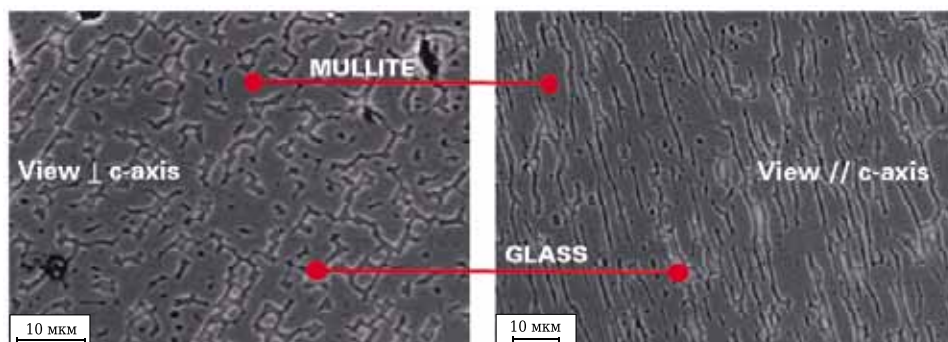


Рис. 6. Микроструктура мullитизированного андалузита перпендикулярно (слева) и параллельно (справа) кристаллам мullита

циклическом воздействии тепловых нагрузок в диапазоне 1000–1500 °С (рис. 7). Это свойство составляет существенное преимущество андалузитового огнеупора перед бокситовым, что в особенности важно для любых применений, требующих термоциклирования при очень высоких температурах.

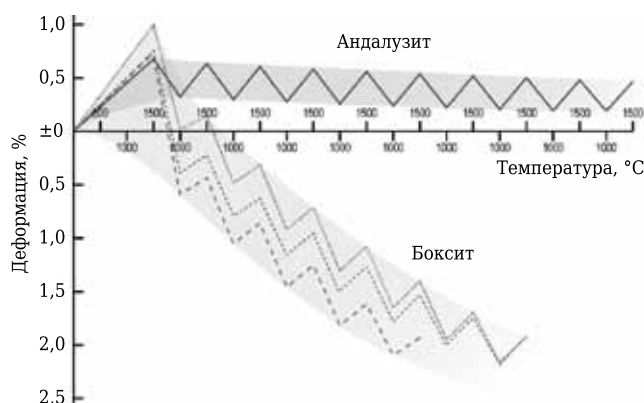


Рис. 7. Ползучесть андалузитового и бокситового огнеупора: изменение температуры в диапазоне 1000–1500 °С; нагрузка 0,2 Н/м² (свойство определено Буром (Buhr) и Колтерманом (Koltermann))

ПРИМЕНЕНИЕ

Андалузит и муллит могут быть использованы как основные компоненты или как аддитивы в производстве футеровки емкостей для жидких чугуна и стали [8–10], а также в стекольной, цементной, нефтехимической, алюминиевой промышленности и в области термической утилизации отходов (табл. 1). Они нашли широкое применение не только в Европе, но и в Азии и Америке, что позволило существенно снизить потребление огнеупоров на 1 т выплавляемой стали по всему миру.

НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

За последние десятилетия все более жесткие требования к огнеупорам со стороны их потребителей подтолкнули производителей сырьевых материалов к разработке новых видов, способных еще больше улучшить рабочие характеристики огнеупорных изделий. Чтобы максимально увеличить количество получаемого после обжига муллита, были разработаны новые сорта андалузита, позволяющие укрепить матрицу кирпича и огнеупорного бетона, что в результате улучшает свойства материалов при высоких температурах, а также их коррозионную стойкость. Количество примесей (Na₂O + K₂O + CaO + MgO + Fe₂O₃ + TiO₂) было снижено на 0,9 %. Такая степень чистоты не имеет аналогов ни в каком другом природном алюмосиликате. Это достигается многостадийной очисткой: материал, обогащенный в тяжелой суспензии, подвергается электростати-

ческой сепарации и флотации. По этой технологии были разработаны и выведены на рынок три марки андалузита повышенной степени очистки: Durandal 60, Kerphalite KF и Randalusite premium. Табл. 2 демонстрирует типичное содержание примесей в этих марках, в том числе в сравнении со стандартной маркой андалузита компании IMERYS.

Особенности огнеупоров, изготовленных из высокочистого сырья, позволяют существенно улучшить рабочие характеристики в условиях воздействия высоких температур. Значительное повышение максимальной рабочей температуры открывает дорогу для новых применений, недоступных ранее со стандартными видами андалузита и

Таблица 1. Области применения андалузита и муллита

Область применения	Критические свойства	Применение
Производство чугуна	Стойкость к СО, стойкость к термическому удару, сопротивление ползучести	Воздухоподогреватель. Доменные печи и желобцы. Чугуновозы миксерного типа. Чугуновозные ковши
Производство стали	Стойкость к термическому удару, коррозионная стойкость	Сталеразливочные ковши (рабочая и защитная футеровка). Промежуточные ковши. Подогревательные печи
Алюминиевая промышленность	Сопротивление ползучести	Анодные печи
Стекольная промышленность	Чистота, щелочестойкость, отсутствие примесей	Регенераторы. Фидеры. Ванна стекловаренной печи
Цементная промышленность	Щелочестойкость, стойкость к термическому удару	Предварительный обжиг. Вращающиеся печи. Зона охлаждения
Керамическая промышленность	Температура деформации под нагрузкой, стойкость к термическому удару	Стены и свод печей для обжига. Печные вагонетки. Печная фурнитура, печные ролики
Инсинераторы	Коррозионная стойкость, стойкость к термическому удару	Псевдооживленный слой, ротационная печь

Таблица 2. Химический состав разных марок андалузита, %

Марка андалузита	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O + Na ₂ O	TiO ₂ + CaO + MgO
Керфалит KF	60,8	0,45	0,25	0,30
Durandal D60	60,8	0,42	0,20	0,25
Рандалузит премиум	60,5	0,62	0,20	0,30
Стандартный андалузит	59,3	0,72	0,32	0,38

муллита. В настоящее время компания IMERYS ОГНЕУПОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ в сотрудничестве со своим Центром исследований и разработок огнеупоров и абразивов CARRD ведет несколько проектов, касающихся разработки ассортимента сортов сырья для конкретного применения. Например, для рабочего слоя футеровки стен сталеразливочных ковшей, где новые сорта андалузита позволят существенно улучшить рабочие характеристики

материалов в жестких условиях эксплуатации, которым они подвергаются в современных процессах внепечной обработки стали. Кроме того, доступность сортов повышенной чистоты, а также более четкое понимание их свойств и рабочих характеристик откроют возможности для создания новых композитных материалов и оптимизации результатов технологических взаимодействий внутри полного спектра минералов.

Библиографический список

1. **Aramki, S.** Revised phase diagrams for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / S. Aramki, R. Roy // J. Amer. Chem. — 1962. — Vol. 45, № 5. — P. 229–242.
2. **Ildefonse, J. P.** Mullitization of andalusite in bricks and castable / J. P. Ildefonse [et al.] // Proc. UNITECR. — 1997. — Vol. 2, New Orleans. — P. 899–907.
3. **Bouchetou, M. L.** Kinetic of mullitization of andalusite crystals / M. L. Bouchetou, J. P. Poirier, H. P. Ildefonse // Proc. UNITECR. — 2005, Orlando. — P. 360–364.
4. **Kingery, W. D.** Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials / W. D. Kingery // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 1. — P. 3–15.
5. **Kakroudi, M. G.** Anisotropic behaviour of andalusite particles used as aggregates on refractory castables / M. G. Kakroudi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. Doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.043
6. **Hubert, P.** Relation between microstructure and refractory properties in andalusite based low cement castable / P. Hubert // X Int. Metallurgical Conf., Polish Ceramic Bull. — 2003. — Vol. 75. — P. 43–55.
7. **Buhr, A.** Neue feuerfeste Roh- und Werkstoffe mit mehr als 60 % Al_2O_3 . Entwicklungsrichtungen und Versuche in Torpedo- und Stahlgießpfannen / A. Buhr, M. Koltermann // 39 International Colloquium on Aachen, Germany. — 1996. — P. 161–165.
8. **Huber, P.** Application of andalusite based refractory in steel industry / P. Huber, W. Walz. — Proc. IREFCON 2006.
9. **Qafssaoui, F.** Microstructural and physicochemical studies of corroded high aluminarefractories / F. Qafssaoui [et al.] // Silicates Industrials. — 2005. — Vol. 70, № 7/8. — P. 109–117.
10. **Qafssaoui, F.** Influence of liquid phase on corrosion behaviour of andalusite based refractories / F. Qafssaoui [et al.] // Refractories Applications Transactions. — 2005. — Vol. 1, № 7/8. — P. 2–8. ■

Получено 21.02.17
© Д. Фрулли, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г. г. Сантьяго, Чили

И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>
<http://unitecr2017.org>

Д. э. н. **В. М. Рывин**¹, д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**² (✉),
К. т. н. **А. А. Пономаренко**², **С. И. Гильварг**¹

¹ ОАО «УК «РосСпецСплав-Группа МидЮрал», г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 669.168.002.33:666.76.001.8

ТИТАНОГЛИНОЗЕМИСТЫЙ ШЛАК — ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА. Часть 1. Вещественный состав и свойства титаноглиноземистых шлаков

Обобщены сведения и приведены результаты комплексных исследований по вещественному составу и свойствам титаноглиноземистых шлаков. Исследования проводились на протяжении нескольких десятилетий как отечественными специалистами, так и авторами настоящей статьи. Приведены химический, минеральный составы и свойства шлаков ферротитана. Отражен опыт применения и рассмотрены перспективные направления использования шлака ферротитана.

Ключевые слова: *алюминотермия, титаноглиноземистый шлак, шлак ферротитана, огнеупорные материалы, шпинель, корунд, бонит.*

ВВЕДЕНИЕ

За 70 лет производства ферротитана на Ключевском заводе ферросплавов шлак претерпел определенные изменения в химическом составе в связи с совершенствованием технологии производства и использованием новых видов минерального сырья. В настоящее время (период 2005–2016 гг.) среднее содержание главных оксидов в шлаке составляет, мас. %: Al_2O_3 56–70, CaO 10–24, TiO_2 8–20, MgO 2–5, FeO 0,5–3,0. Минеральный состав шлаков (табл. 1)

в основном может быть описан диаграммой состояния трехкомпонентной системы Al_2O_3 – TiO_2 – CaO (рис. 1), в которой имеется 8 бинарных

соединений, представленных алюминатами и титанатами кальция. В связи с недостаточной изученностью остается дискуссионным вопрос о существовании и составе тройного соединения $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ или $CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3TiO_2$ на разрезе $CaO \cdot TiO_2$ [3]. В системе установлено 7 эвтектик с температурами плавления 1347–1600 °С (табл. 2). Фигуративные точки, отражающие минеральную основу титаноглиноземистого шлака в малофлюсовый период плавки ферротитана, находятся в корундовой области, а в более позднее время — в поле бонита $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (см. рис. 1).

Таблица 1. Минеральный состав шлака ферротитана, мас. %

Корунд (Al,Ti) $_2O_3$	Бонит $CaO \cdot 6(Al,Ti)_2O_3$	Диалюминат кальция $CaAl_4O_7$	Оксид титана TiO	Оксид титана Ti_2O_3	Рутил TiO_2	Шпинель $Mg(Al,Ti)_2O_4$	Перовскит $CaTiO_3$	Металл (ферротитан) $FeTi$	Прочие	Источник
5–7	83	–	1,0	–	–	5–7	–	2–3	1–2	[1]
50–60	30–40	–	–	–	–	2–3	–	–	1–3	
									(стекло)	
5–6	72–73	7–8	–	–	6–7	–	5–7	–	–	[2]
~70	–	–	–	3,7	–	–	5,0	3,2	19,5 (стекло)	[3]
–	50–60	10–25	–	$\Sigma = 1–7$	–	5–10	2–3	–	–	[4]
–	66–68	15	$\Sigma = 10$	–	–	–	5–6	–	2–3	[5]
									($Ca_3Al_2O_6$)	
–	40–55	15–20	$\Sigma = 8–15$	–	5–7	–	–	–	5–15 ($CaAl_2O_4$)	[6]
–	35–40	30–35	$\Sigma = 4–6$	–	8–10	15–20	0,5	–	8–10	[7]
									($12CaO \cdot 7Al_2O_3$)	



В. А. Перепелицын
E-mail: pva-vostio@bk.ru

Как известно, диаграммы состояния систем неорганических веществ отражают исключительно равновесный фазовый состав материалов, что далеко не всегда соответствует реальному минеральному составу, так как равновесное состояние

Таблица 2. Инвариантные точки системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [8]

Фазы	Процесс	Состав, мас. %			Температура, °C
		CaO	Al_2O_3	TiO_2	
$\text{CaO} + 3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Перитектика	57,0	33,5	9,5	1462
$3\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{жидкость}$	»	53,5	39,5	7,0	1432
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Эвтектика	50,0	45,5	4,5	1369
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	47,0	49,0	4,0	1368
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	36,5	52,5	11,0	1534
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	Перитектика	24,0	41,0	35,0	1558,5
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	20,0	24,0	56,0	1476,5
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + \text{жидкость}$	»	18,0	20,0	62,0	1435
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектика	19,0	13,0	68,0	1390
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	46,5	49,5	4,0	1380
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	36,5	52,5	11,0	1534
$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость}$	»	30,5	45,5	24,0	1600

фаз в оксидных и силикатных системах тугоплавких веществ часто не достигается по ряду причин: недостаточной дисперсности материалов или длительности твердофазного синтеза, инконгруэнтного характера плавления сложных соединений и др.

Главными минералами в малофлюсовых шлаках являются корунд $(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$ (точнее, твердый раствор — сапфир) и свободные оксиды титана Ti_2O_3 , TiO , TiO_2 с явным преобладанием первого. В небольшом количестве содержится титановый бонит $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Ti})_2\text{O}_3$. В шлаках второго (полнофлюсового) периода производства ферротитана, наоборот, преобладает такой же бонит, а корунд отсутствует совсем или имеется в незначительном количестве (до 5 %). В этом случае первично кристаллизующимся минералом является титаносодержащий бонит. При содержании CaO более 9 мас. % в современных шлаках совместно с бонитом имеются более основные алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Наконец, при содержании CaO более 20 мас. % наряду с последними бинарными соединениями образуется майенит $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

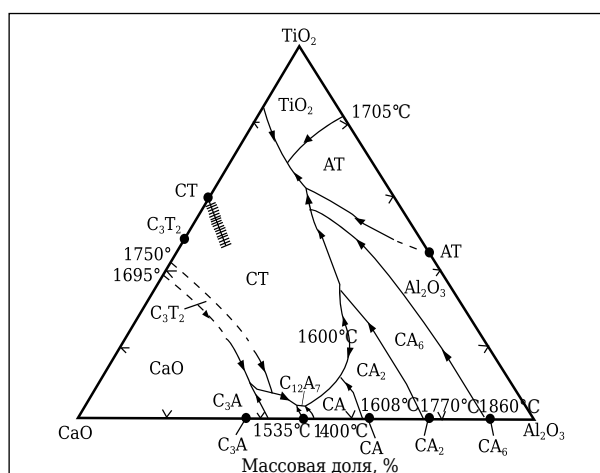


Рис. 1. Диаграмма состояния (поверхность ликвидуса) системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [8]; - - - перовскитовые твердые растворы

На основании более детального физико-химического изучения систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Ti}-\text{TiO}_2$, $\text{Ti}-\text{C}-\text{N}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и др., а также дополнительных пе-

Таблица 3. Химический состав и главные свойства минералов титаноглиноземистых шлаков

Минерал (соединение)	Содержание (теоретическое), мас. %						Температура, °C	Твердость		Химические свойства
	CaO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	TiO_2	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$		по Моосу	абсолютная, 10^2 МПа	
Al_2O_3^*	—	100	—	—	—	—	2050	9,0	206–243	Нерастворим в кислотах
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3^*$	8,4	91,6	—	—	—	—	1850	8,0	150–180	Гидравлически инертен
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	21,5	78,5	—	—	—	—	1770	6,5	85–90	Гидратируется медленно
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	35,4	64,6	—	—	—	—	1600	5,0	55–60	Гидратируется быстро
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	48,5	51,5	—	—	—	—	1450	4,0–4,5	40–45	Высокая скорость гидратации
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3^*$	—	71,6	28,4	—	—	—	2135	8,0	150–180	Инертна ко всем кислотам
CaTiO_3	40,5	—	—	—	59,4	—	1970	5,5–6,0	70–80	Растворим в кислотах при нагревании
TiO	—	—	—	—	100	—	1890	6,0–6,5	80–90	Нерастворим в кислотах
Ti_2O_3	—	—	—	—	100	—	1750	6,0–6,5	80–90	То же
TiO_2	—	—	—	—	100	—	1800	6,0–6,5	80–90	» »

* Минералы в твердом растворе содержат изоморфную примесь Ti_2O_3 .

трографических и рентгенофазовых анализов в настоящее время в ферротитановых алюмини-термических шлаках известно около 20 минералов (соединений) различных классов: элементы (Ti, Fe, $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}$), простые оксиды (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , Al_2O_3), сложные оксиды (MgAl_2O_4 , $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 6CaTiO_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), нитриды (TiN , AlN), сульфиды (CaS) и силикаты ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, стеклофаза). Химический состав и главные физико-химические свойства наиболее распространенных минералов приведены в табл. 3. Минеральный состав шлаков варьируется в широких пределах как в качественном, так и в количественном соотношении. Наиболее глубокие исследования бесфлюсовых шлаков выполнены Д. С. Белянкиным, В. В. Лапиным и другими [9], а более известковистых шлаков — А. В. Горохом и Л. Н. Русаковым [10].

Последние, в частности, в этих и других алюмини-термических шлаках выявили весьма широкое развитие процессов распада низших оксидов титана, хрома, ниобия и циркония с образованием металла и высшего оксида. Распад (диспропорционирование) происходит при охлаждении шлака с формированием характерных эмульсионных микроструктур (рис. 2, 3). Распад низших оксидов титана происходит необратимо по реакциям $2\text{TiO} \rightarrow \text{Ti} + \text{TiO}_2$, $2\text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti} + 3\text{TiO}_2$.

На рис. 2 показана типичная микроструктура современного титаноглиноземистого шлака, состоящего из титанистого бонита (>50 %), тройного соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ (~20 %), TiO (~10 %), шпинели $\text{Mg}[\text{Al,Ti}]_2\text{O}_4$ и металлической фазы (образец I). Микроструктура образца II (см. рис. 3) характеризуется более сложным минеральным составом, представленным титаносодержащими минералами (перовскит, бонит, шпинель, $\text{CaO} \cdot$

1 – тв. раствор $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (30–35 %)			2 – $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (30 %)			3 – тв. раствор $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ (10 %)			4 – MgAl_2O_4 (2–3 %)			5 – $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (15 %)			6 – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (3–5 %)			7 – интерметал-лид (сплав)		
Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Elem	Wt, %	At, %
MgO	3,00	6,60	MgO	0,89	1,87	MgO	3,37	6,60	MgO	26,38	46,85	MgO	0,27	0,45	MgO	1,36	2,33	O	12,31	28,60
Al_2O_3	77,49	67,46	Al_2O_3	74,36	61,65	Al_2O_3	40,04	30,96	Al_2O_3	67,70	47,55	Al_2O_3	3,10	2,07	Al_2O_3	37,61	25,37	Si	9,93	13,14
CaO	9,06	14,33	CaO	22,94	34,57	CaO	15,77	22,17	CaO	0,77	0,98	CaO	42,49	51,45	SiO_2	16,11	18,44	Ca	9,45	8,76
TiO_2	10,45	11,61	TiO_2	1,81	1,91	TiO_2	40,81	40,27	TiO_2	5,16	4,62	TiO_2	54,15	46,03	CaO	41,55	50,96	Ti	12,49	9,69
															TiO_2	3,37	2,90	Cr	54,08	38,65
																		Fe	1,73	1,15

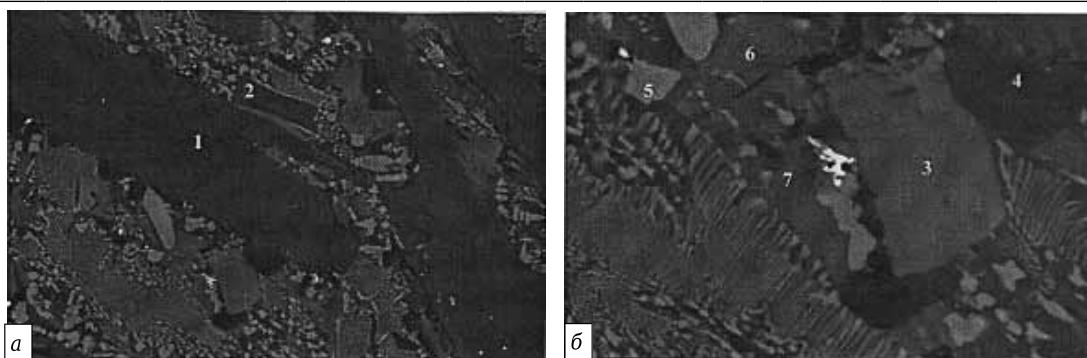


Рис. 2. Микроструктура образца I. РЭМ. Детектор BSE; а — $\times 300$; б — $\times 1000$

2 – тв. раствор $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ (20 %)			3 – тв. раствор $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (65 %)			4 – MgAl_2O_4 (5 %)		
Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %	Oksi	Wt, %	At, %
MgO	2,37	4,74	MgO	2,54	5,66	MgO	26,11	46,62
Al_2O_3	41,77	33,09	Al_2O_3	77,80	68,44	Al_2O_3	68,08	48,06
CaO	13,26	19,10	CaO	8,05	12,88	CaO	0,22	0,28
TiO_2	42,61	43,07	TiO_2	11,60	13,02	TiO_2	5,59	5,03



Рис. 3. Микроструктура образца II. РЭМ. Детектор BSE. $\times 100$

· $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$), $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, геленитом $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и интерметаллидом (сплав). Химический состав всех фаз, показанных на рис. 2 и 3, определен с использованием анализатора «Philips».

Таким образом, в современных шлаках наши исследования подтверждено существование тройного соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$, которое ранее было найдено в технических продуктах под названием аносовита [11]. Что касается состава аносовита, то его формула, по данным разных исследователей, неодинакова: твердый раствор на основе двух-, трех- и четырехвалентного титана [12], $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{Ti}_2\text{O}_3$ до $\text{CaO} \cdot 1,3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,77\text{Ti}_2\text{O}_3$ [13]. Следовательно, фазовый состав титаноглиноземистых шлаков фактически описывается сложной неизученной системой $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ($\text{RO} = \text{CaO}, \text{MgO}$) и требует дальнейшего исследования с применением современных методов анализа.

К числу важнейших физических свойств технического камня, используемого в качестве минерального сырья для производства неметаллических материалов, относятся кажущаяся плотность (объемный вес), открытая пористость, закрытая пористость, твердость, прочность, температура плавления (огнеупорность), поведение при нагревании в различных газовых средах, ТКЛР и др.

По данным Долкарта [14], малоизвестковые титаноглиноземистые шлаки 1950-х годов имели следующие свойства: огнеупорность 1620–1800 °С, открытая пористость (в кусках) 5,5–22,7 %, объем-

ный вес 2,92–3,19 г/см³, удельный вес ~ 3,8 г/см³, твердость (по Моосу) до 9,0. По данным Брона и Бичуриной [15], эти шлаки в 1959 г. имели следующие свойства: открытая пористость 8,2 %, объемный вес 3,28 г/см³, удельный вес 3,584 г/см³, огнеупорность 1820 °С.

По данным Восточного института огнеупоров, шлаки производства ферротитана в 1980–1985 гг. имели следующие свойства: открытая пористость 6,1–17,3 %, кажущаяся плотность 2,89–3,20 г/см³, истинная плотность 3,56–3,71 г/см³, твердость (по Моосу) 8,5–9,0, огнеупорность 1550–1600 °С, ТКЛР $10,1 \cdot 10^{-6}$ – $11,3 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Сравнение свойств шлаков текущего производства с отвальными 50-летней давности показало, что последние имеют более высокую огнеупорность из-за пониженного содержания CaO . Это согласуется с диаграммой состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (см. рис. 1).

Физико-химические свойства современных шлаков производства ферротитана, определенные в ГНЦ «Уральский институт металлов», следующие: истинная плотность 3,08 г/см³, кажущаяся плотность 2,93 г/см³, насыпная плотность (фракция 10–70 мм) 1420 кг/м³, предел прочности при сжатии в цилиндре в сухом состоянии марка 100 МПа, влажность 1,03 %, абразивность (по методике ВНИИстройдормаша) X–XI категории, водопоглощение 1,8 %.

Одним из наиболее важных свойств сырьевых огнеупорных материалов (особенно техногенных)

Таблица 4. Изменения минерального состава титаноглиноземистого шлака при обжиге в окислительной среде [16]

Температура обжига шлака, °С	Изменения минерального состава шлака по данным анализа	
	петрографического	рентгенофазового
Необожженный шлак	Образец состоит из призматических кристаллов CA_6 *, зерен корунда, низших оксидов титана и небольшого количества стекловидного вещества. Зерна корунда обладают плеохроизмом (N_0 от 1,770 до 1,782, $N_e = 1,770 \div 1,767$)* ² благодаря образованию твердых растворов Ti_2O_3	Рентгенограммы содержат линии CA_6 , корунда, рутила (на снимках показаны все линии этих минералов сильной и средней интенсивности). О наличии Ti_2O_3 судить затруднительно ввиду совпадения его линий с линиями вышеуказанных минералов
600	Изменений не наблюдается	Изменений не наблюдается
800	Многие кристаллы CA_6 и корунда приобретают зональное строение. Центральная часть их окрашена твердым раствором Ti_2O_3 в голубой цвет, периферическая часть светлая. В осветленной зоне кристаллов наблюдается появление мельчайших (1–2 мкм) буроватых зерен TiO_2 . Встречаются также самостоятельные скопления тонкодисперсного TiO_2	» » »
1100	Кристаллы корунда и CA_6 становятся бесцветными, но некоторые из них все же сохраняют повышенный показатель преломления. TiO_2 в виде включений в корунде и обособленных скоплениях. Присутствует буроватое стекло	» » »
1400	Основную массу образца составляют короткопризматические кристаллы и изометрические зерна Al_2TiO_5 размерами от 10×10 до 10×20 мкм. Кристаллы обладают прямым угасанием, знак главной зоны отрицательный, $N_g = 2,04$, $N_p = 2,01$. В небольшом количестве наблюдаются корунд с нормальными оптическими константами, тонкодисперсные скопления TiO_2 и частицы стекловидного вещества	Рентгенограммы содержат линии Al_2TiO_5 (имеются линии сильной, средней и слабой интенсивности), корунда и CA_6 в небольшом количестве
1600	Сходен с предыдущими, но кристаллы Al_2TiO_5 несколько крупнее (10×70 мкм)	Сходны с предыдущими. Возможно наличие MgTi_2O_5 (линия $d/n = 2,73$)

*¹ CA_6 — гексаалюминат кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$.

*² Кристаллы CA_6 в большинстве случаев весьма близки по оптическим свойствам к корунду.

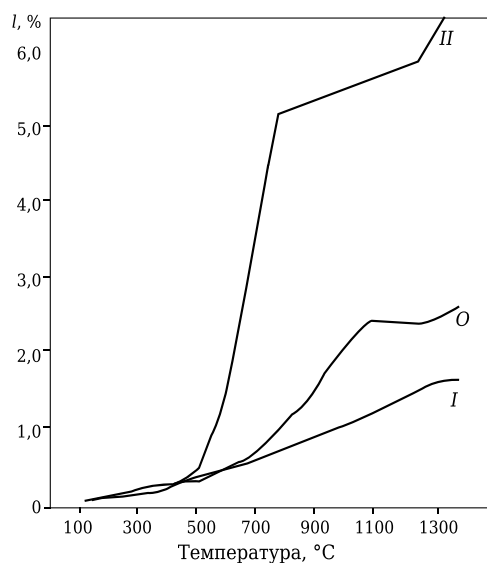


Рис. 4. Кривые линейного термического расширения *l* образцов, вырезанных из кусков титаноглиноземистого шлака необоженного (*I*, *II*) и обоженного (*O*)

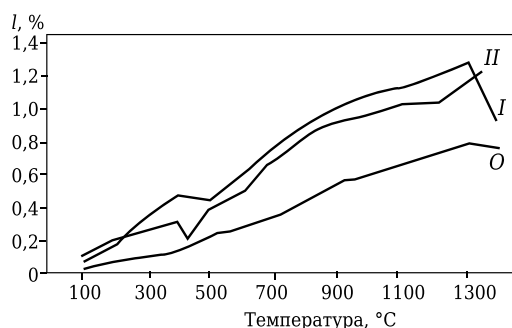


Рис. 5. Кривые линейного термического расширения *l* прессованных образцов из тонкомолотого шлака (<0,09 мм) *I*, *II* и *O* (см. рис. 4)

является показатель объемопостоянства, характеризующий стабильность объема вещества при нагревании до температуры плавления. Как известно, все металлургические шлаки содержат включения металлической фазы, окисление которой при обжиге в воздушной среде сопровождается значительным (120–210 %) увеличением объема. Прирост объема вызывает иногда значительные внутренние структурные напряжения, обуславливающие снижение механической прочности вплоть до полного разрушения образца. Ситуация может усугубиться, если в шлаке до-

полнительно имеются низшие оксиды переходных металлов: FeO, TiO, Ti₂O₃, CrO и др. Именно такое сочетание окисляющихся фаз, представленных включениями металлического сплава и низших оксидов, имеют титаноглиноземистые шлаки.

Первые исследования термических превращений малоизвесткового титаноглиноземистого шлака выполнены в УкрНИИО в 1950-х годах [16]. Для изучения применяли шлак следующего состава, мас. %: SiO₂ 2,82, TiO₂ 19,15, Al₂O₃ 69,56, Fe₂O₃ 0,49, CaO 4,40, MgO 5,22, R₂O 0,36; Δ_{м-прк} 1,36. Термообработку шлака проводили в окислительной среде до 1600 °C с 2-ч выдержкой при 600, 800, 1100, 1400 и 1600 °C. Фазово-структурные превращения изучали с применением петрографического и рентгенофазового анализов (табл. 4). Под микроскопом заметные изменения минерального состава в шлаке наблюдаются после его нагревания при 800 °C.

Резкое изменение отмечается в результате образования титаната алюминия после обжига при 1400 °C и выше. Изменение минерального состава сопровождается сменой исходной черной окраски на светло-желтую вследствие окисления низших оксидов до рутила TiO₂. Истинная плотность шлака заметно практически не меняется. Пористость кусков шлака после обжига при 1600 °C увеличивается в 2 и более раз.

В это же время изучено изменение физических свойств шлака при нагревании в окислительной и восстановительной среде [14]. Были определены изменения объема, пористости и кажущейся плотности шлака при нагревании до 1400 °C. Кривые линейного термического расширения отдельных образцов, вырезанных из кусков шлака (рис. 4, табл. 5), сходны и различаются лишь в абсолютных значениях величин расширения при температурах выше 500 °C. Весьма различающиеся абсолютные значения линейного термического расширения образцов шлака и их остаточного роста следует объяснить неоднородностью микроструктуры титаноглиноземистых шлаков. Заметно отличаются от показанных на рис. 4 кривые линейного термического расширения прессованных образцов из тонкомолотого шлака. При 400–500 °C наблюдается аномальное расширение необоженных прессованных образцов из шлака (рис. 5).

В табл. 5 приведены данные, показывающие изменение свойств шлака при нагревании с доступом

Таблица 5. Изменения массы, объема и плотности образцов шлака

Показатели	Условный номер образца	Необоженные образцы	Образцы шлака после обжига при		
			800 °C	1100 °C	1400 °C
Прирост массы, %	1	–	0,5	1,2	–
	2	–	0,6	1,1	–
	3	–	0,4	0,7	1,8
Увеличение объема, %	1	–	0,6	1,5	7,2
	2	–	0,9	1,2	5,0
Открытая пористость, %	1	18,5	17,7	17,7	21,6
	2	17,5	17,2	16,6	18,9
Кажущаяся плотность, г/см ³	1	3,1	3,1	3,1	2,9
	2	3,18	3,18	3,18	3,05

воздуха. При нагревании (обжиге) в восстановительной среде особых изменений минерального состава исходного шлака не наблюдается. Ранее обожженные при доступе воздуха образцы шлака при обжиге в восстановительной среде вновь приобретают темную окраску и их минеральный состав после этого подобен составу исходного материала. Свойства шлака в значительной мере объясняются способностью входящего в его состав титана менять свою валентность и вступать во взаимодействие с глиноземом или оксидом кальция в зависимости от условий (атмосферы, среды) обжига материала.

В 1960 г. в УкрНИИО дополнительно изучали причины и физико-химический механизм рассыпания титаноглиноземистого шлака, полученного с Ключевского завода ферросплавов [2]. Объекты исследования представляли собой крупные (50–100 мм) куски черного цвета, пронизанные светлыми тонкими прожилками, разбивающими образцы на фрагменты размерами 1–3 мм. При легком нажиме образцы рассыпались на мелкие обломки. В целом, анализируя все публикации сотрудников УкрНИ-

ИО и результаты собственных исследований, можно прийти к заключению, что процесс окислительного обжига шлака сопровождается следующими химическими реакциями: $Ti + 0,5O_2 \rightarrow TiO$, $2TiO + 0,5O_2 \rightarrow Ti_2O_3$, $Ti_2O_3 + 0,5O_2 \rightarrow 2TiO_2$, $TiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot TiO_2$. Последняя реакция проходит только при наличии корунда, не связанного в алюминаты и силикаты. Таким образом, описанные особенности термического поведения титаноглиноземистого шлака обязательно должны быть приняты во внимание при применении его в качестве сырья для изготовления огнеупоров и керамики.

Положительным качеством титаноглиноземистого шлака является отсутствие каких-либо фазово-структурных и объемных изменений при термообработке в восстановительной (C, CO, H₂) и нейтральной (N₂, Ar, He) газовых средах. Это свойство позволяет использовать титаноглиноземистый шлак в качестве полноценного сырья для производства новых шлакоуглеродистых (шлакографитовых) высокостойких огнеупоров для черной и цветной металлургии.

Библиографический список

1. **Пирогов, А. А.** О применении высокоглиноземистых шлаков в качестве расширяющихся заполнителей в магнезиальных бетонах / А. А. Пирогов, Е. Н. Лебе, П. Д. Пятикоп // Сборник научных трудов УкрНИИО. Вып. 4. — Харьков : Металлургиздат, 1960. — С. 257–265.
2. **Гулько, Н. В.** О причинах рассыпания титаноглиноземистого шлака / Н. В. Гулько // Сборник научных трудов УкрНИИО. Вып. 5. — Харьков : Металлургиздат, 1961. — С. 299–302.
3. **Подногин, А. К.** О минеральном составе шлака алюминотермической плавки ферротитана / А. К. Подногин, С. И. Сучильников, Р. С. Шкляр // Труды 2-го Уральского петрограф. совещ. «Петрография огнеупоров, шлаков и синтетических минералов». — 1968. — Т. 7. — С. 112–115.
4. **Русаков, Л. Н.** О составе продуктов распада в шлаках от выплавки сплавов хрома, титана, ниобия и циркония / Л. Н. Русаков, А. С. Дубровин, Н. П. Лякишев // Изв. АН СССР. Серия «Металлы». — 1972. — № 2. — С. 31–35.
5. **Донец, И. Г.** Исследование фазового состава шлака ферротитанового производства / И. Г. Донец, Н. М. Пархоменко, И. Е. Кирьякова // Огнеупоры. — 1984. — № 11. — С. 15–18.
6. **Donets, I. G.** A study of the phase composition of the slag from ferrotitanium production / I. G. Donets, N. M. Parkhomenko, I. E. Kir'yakova // Refractories. — 1984. — Vol. 25, № 11. — P. 630–632.
7. **Бежаев, В. М.** Особенности кристаллизации титаноглиноземистого шлака / В. М. Бежаев, В. А. Перепелицын, Ю. И. Савченко // Сборник «Минералогия и минерально-сырьевые комплексы Урала». — Екатеринбург : УрО АН СССР, 1988. — С. 69–77.
8. **Перепелицын, В. А.** Вещественный состав и свойства главных разновидностей шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, И. В. Кормина, В. Г. Игнатенко // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 15–20.
9. **Барзаковский, В. П.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. 4. Тройные окисные

- системы / В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева. — Л. : Наука, 1974. — 514 с.
9. **Лапин, В. В.** К минералогии высокотитанистых шлаков / В. В. Лапин, Н. Н. Курцева, О. П. Острогорская // Труды 5-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. — М. : Изд-во АН СССР, 1958. — С. 123.
10. **Горох, А. В.** Петрографический анализ процессов в металлургии / А. В. Горох, Л. Н. Русаков. — М. : Металлургия, 1973. — 288 с.
11. **Филоненко, Н. Е.** Петрография искусственных абразивов / Н. Е. Филоненко, И. В. Лавров. — М. — Л. : Машгиз, 1953. — 93 с.
12. **Гармата, В. А.** Металлургия титана / В. А. Гармата, Б. С. Гуляницкий, В. Ю. Крамник [и др.]. — М. : Металлургия, 1968. — 310 с.
13. **Залдат, Г. И.** Особенности фазообразования в высокоглиноземистых шлаках от выплавки ферротитана / Г. И. Залдат, М. С. Куприянова, А. С. Дубровин // Сб. научных трудов ин-та «УралНИИИстромпроект» «Переработка отходов промышленности в строительные материалы и изделия». — Челябинск, 1989. — С. 4–15.
14. **Долкарт Ф. З.** О применении титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров / Ф. З. Долкарт // Огнеупоры. — 1957. — № 7. — С. 300–305.
15. **Брон, В. А.** Об использовании шлаков ферросплавов для производства высокоглиноземистых огнеупоров / В. А. Брон, А. А. Бичурина // Огнеупоры. — 1959. — № 5. — С. 216–230.
16. **Долкарт, Ф. З.** Изменения минералогического состава титаноглиноземистого шлака при нагревании / Ф. З. Долкарт, Н. В. Гулько // Докл. АН СССР. — 1954. — Т. ХСVIII, № 1. — С. 137–139. ■

Получено 12.12.16

© В. М. Рытвин, В. А. Перепелицын,
С. И. Гильварг, 2017 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. 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. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик своей статьи в формате PDF, 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, опубликованной 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.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством Springer Nature, а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

- Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

- Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы.

Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- DataCite <https://www.datacite.org/>

Springer Nature предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com

Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

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. 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 present 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 format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author. The article published in the journal «Novye ogneupory» forwarded also to the author by e-mail in format PDF.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult Springer Nature's list of repositories and research data policy.

• List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

• Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

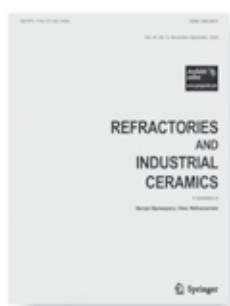
Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• DataCite <https://www.datacite.org/>

Springer Nature provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com.

This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

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 ст

УДК 666.762.2(091)

ПОЛУВЕКОВАЯ ЭПОХА РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ. Часть 1

Основы современной технологии кварцевой керамики и огнеупоров заложены во второй половине 60-х годов прошлого века. В этой технологии реализованы одностадийные способы получения ВКВС кварцевого стекла (плавленого кварца), разжижения и стабилизации мокромолотых высококонцентрированных вяжущих суспензий (ВКВС) путем гравитационного механического перемешивания и активированного спекания высокоплотного полуфабриката. Разработанные при этом основы технологии широко реализованы в производстве других керамических и огнеупорных материалов, получаемых по технологиям ВКВС, а также в производстве материалов для ракетной, авиационной и ряда других областей техники.

Ключевые слова: кварцевое стекло, плавленый кварц, кварцевая керамика, сухой и мокрый помол, ВКВС, шликерное литье, вяжущие свойства, кристобалитизация.

ВВЕДЕНИЕ

Ровно 50 лет назад, в 1967 г., в мартовском выпуске академического журнала «Успехи химии» в соавторстве с моим учителем академиком Петром Петровичем Будниковым была опубликована статья «Кварцевая керамика» [1], которая в том же году была переведена и опубликована на английском языке в Великобритании. Как показали прошедшие десятилетия, эту статью, бесспорно, можно считать приоритетной для последующих этапов развития технологии современной кварцевой керамики.

Кроме основных сведений по полиморфизму SiO_2 и весьма обширных по кристобалитизации кварцевого стекла в этой статье впервые был приведен систематический анализ всех известных на тот период патентов и публикаций, касающихся получения материалов по керамической технологии с использованием в качестве исходного материала не только кварцевого стекла и плавленого кварца, но и чистого кварцевого песка, а также синтетического аморфного кремнезема. Несмотря на обзорный характер статьи, в ней приведены также некоторые данные собственных исследований авторов 1965–1966 гг., которые явились приоритетными в разрабатываемой в те годы в Обнинске технологии кварцевой керамики.

Для материалов на основе разных видов кремнезема, полученных по керамической технологии, применялись неодинаковые названия [1], авторами в этой статье был предложен еди-

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

УСПЕХИ ХИМИИ	
Г. XXXVI	1967 г. Вып. 3
УДК 546.284	
КВАРЦЕВАЯ КЕРАМИКА	
П. П. Будников и Ю. Е. Пивинский	
ОГЛАВЛЕНИЕ	
I. Введение	511
II. Подготовка материала	512
III. Формование	514
IV. Однокомпонентная система и модификационные превращения SiO_2	520
V. Процесс кристобалитизации и его кинетика	521
VI. Влияние примесей на кристаллизацию	524
VII. Влияние атмосферы на кристаллизацию	525
VIII. Спекание и обжиг	527
IX. Пропитка и герметизация поверхности	533
X. Свойства кварцевой керамики и области ее применения	535
I. ВВЕДЕНИЕ	
В связи с развитием ряда областей новой техники представляет несомненный интерес недавно возникший новый класс материалов — кварцевая керамика, обладающая рядом ценных свойств.	
В современной технике часто оказываются необходимыми материалы, сохраняющие высокую точность размеров в условиях изменений температуры с одновременной хорошей термической устойчивостью и малой теплопроводностью.	
Кварцевое стекло, обладающее очень малым коэффициентом термического расширения, является своего рода стандартом для сравнительной оценки термостойкости материалов и успешно применяется в термостойких конструкциях ¹⁻⁹ . Однако чрезвычайно высокая вязкость расплавленного кварцевого стекла, превышающая при 2000° более чем в 100 раз вязкость обычной стекломассы ¹⁰ , и вместе с тем повышенная летучесть значительно затрудняют производство изделий из кварцевого стекла.	
Кроме того, размеры и конфигурация изделий, которые можно получить по обычной стекольной технологии из кварцевого стекла, весьма ограничены. Все это заставляет искать новые пути для получения изделий из плавленого кварца.	
В последние годы эта проблема успешно решается применением принципов керамической технологии, вследствие чего устраняются ограничения в отношении величины и конфигурации изделий.	
Необходимо отметить, что в настоящее время не существует установившейся терминологии для наименования керамических материалов на основе аморфного или кристаллического кремнезема, в связи с этим данный вопрос нуждается в уточнении. В американской литературе применяется термин slip cast fused silica (плавленый кварц, полученный шликерным литьем), в ГДР — Quarzglaskeramik (керамика из кварцевого стекла) и schlickergegossenes Quarzglas (непрозрачное кварцевое стекло, полученное шликерным литьем). В СССР предложены термины «кварцевая стеклокерамика» ³ и «кремнеземная стеклокерамика» ¹¹ для материалов на основе кварцевого стекла (плавленого кварца) и «керсил» для керамики на основе синтетической аморфной двуокиси кремния ¹² .	

ный термин «кварцевая керамика», который как в отечественной литературе, так и в производственной практике вскоре стал общепринятым.

Согласно этому определению [1, с. 512] термин «кварцевая керамика» следовало называть «все керамические материалы, полученные по керамической технологии на основе одного из материалов: кварцевого стекла, синтетической аморфной двуокиси кремния или кристаллического кремнезема». Если в настоящее время под кварцевой керамикой подразумеваются материалы на основе прозрачного или непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца), полученные по керамической технологии [2–5], то еще в 60–70-х годах прошлого века множество работ проводили с использованием высокочистого синтетического аморфного кремнезема, полученного из летучего тетрахлорида кремния. Керамику на основе этого сырья называли керсилом. Следует отметить, что и в настоящее время при получении кварцевых тиглей для выращивания монокристаллов полупроводников, где требуется высокая степень чистоты SiO_2 , в качестве исходного материала применяют синтетический аморфный кремнезем [6].

Что касается кристаллического кремнезема, например кварцевого песка, то в одном из первых патентов (1937 г.), полученных Скаупи и Вайсенбергом, изделия из кварцевого стекла предлагалось изготавливать методом остекловывания ($>1600^\circ\text{C}$) заготовок из кристаллического кремнезема (кварцевый песок или горный хрусталь), полученных по керамической технологии. Работы в этом направлении (например, в ГДР) продолжались и в 1960-е годы.

Обнаружение и реализация новых технологических эффектов в основе получения высокоплотной керамики

Первые попытки получения материалов рассматриваемого класса относятся к 30–40-м годам прошлого века. Однако систематические и целенаправленные исследования в этой области относятся к концу 50-х или к первой половине 60-х годов [1, 3]. При этом возрастающий интерес к таким материалам (особенно в США) был связан с необходимостью создания в те годы принципиально новых типов термостойких обтекателей для высокоскоростных ракет нового поколения (взамен стеклопластиковых, допускавших только незначительный нагрев). Для создания керамики для ракетно-космической техники как в США, так и в СССР пошли по пути применения высокочистого прозрачного кварцевого стекла, которое по сравнению с аналогичным, но менее чистым по химическому составу непрозрачным (плавленным кварцем) характеризовалось повышенной устойчивостью к кристобалитизации [1, 2].

Следует отметить, что необходимость или даже предопределенность использования керамической технологии для получения крупногабаритных изделий из кварцевого стекла обуслов-

лена следующим обстоятельством. Кварцевое стекло, обладая уникальным комплексом ценнейших свойств, во многих случаях оказывается незаменимым материалом. По разнообразию областей применения и значению для науки и ключевых отраслей промышленности оно не имеет себе равных. Между тем способы получения изделий из кварцевого стекла принципиально отличаются от способов производства разнообразных технических стекол, что обусловлено исключительно высокой вязкостью расплава кремнезема: она даже при максимальных температурах плавки в миллионы раз выше, чем при температурах варки обычных стекол. Столь высокие значения вязкости исключают применение традиционных приемов стекольной промышленности (в частности, способов формования). В связи с этим особую трудность представляет формирование крупногабаритных и сложных по форме изделий из кварцевого стекла. Поэтому ведутся интенсивные поиски методов формования изделий из него. В последние десятилетия эта проблема успешно решается применением принципов керамической технологии. В отличие от многих известных областей применения кварцевого стекла в оптике применение его в технике высоких температур в большинстве случаев не предъявляет каких-либо требований к его оптическим свойствам. Кроме того, по сравнению с кварцевым стеклом такие материалы характеризуются повышенными термостойкостью и теплоизоляционными свойствами [2, 3, 5].

Согласно данным, известным из работ различных исследователей, проводившихся в те годы в СССР в области получения кварцевой керамики, считалось очевидным, что вследствие склонности кварцевого стекла к переходу в кристобалит при температурах, превышающих 1200°C , невозможно получить плотную и прочную керамику. Совпадение интервалов температур спекания керамики и кристобалитизации кварцевого стекла, приводящее к потере ее термостойкости, не позволило получить материал пористостью менее 20 % при незначительной прочности. Таковым был главный вывод одной из кандидатских диссертаций, защищенной в МХТИ им. Д. И. Менделеева в 1967 г. [7].

Следует отметить, что в этих работах практиковался преимущественно двухстадийный метод получения суспензий для формования изделий методом шликерного литья. В частности, такие рекомендации по технологии были даны нам специалистами НИИТС, курировавшими в Обнинске эту проблему. Из этих рекомендаций следовало, что исходная крупка кварцевого стекла должна подвергаться продолжительному (несколько суток) сухому помолу до высокой степени дисперсности. Полученный порошок в последующем должен подвергаться кратковременному (во избежание якобы значительной

гидратации кварцевого стекла) мокрому помолу с последующим шликерным литьем полученной суспензии [4]. Такой метод измельчения кварцевого стекла в середине 1960-х годов применяли, например, во Всесоюзном институте огнеупоров [8]. Исходный плавленый кварц сухим способом измельчали до размера частиц менее 63 мкм, а затем подвергали мокрому помолу при влажности 25–26 % до содержания частиц менее 1 мкм 30–40 %. Судя по данным, приведенным для обожженных образцов (пористость 25–29 % при линейной усадке до 3,2 %), пористость отливок, полученных шликерным литьем, составляла при этом около 35 %.

Несмотря на преимущественно обзорный характер статьи [1], в ней уже на основе собственных экспериментальных данных авторами впервые сообщалось, что *«доказана принципиальная возможность получения из кварцевого стекла керамики, обладающей нулевой кажущейся пористостью, с прочностью и коэффициентом термического расширения, близкими к кварцевому стеклу»* [1, с. 531]. При этом в заключительной части статьи [1, с. 540] указывалось, что *«для получения высокоплотной кварцевой керамики необходимо предельно увеличить плотность заготовок с целью облегчения спекания»*. Между тем в статье с целью частичного сохранения «ноу-хау» отсутствовала информация о том, каким способом получены суспензии, позволившие уже на тот период (1966 г.) получить отливки исходной пористостью 12–15 %. Как показано в последующих публикациях (1966–1968 гг.), полученные значения пористости полуфабриката были достигнуты за счет кардинального изменения технологии исходных суспензий, применяемых для шликерного литья отливок [3, 4, 9, 12, 13].

В отличие от привычного в те годы двухстадийного способа подготовки (помола) суспензий уже в первой половине 1966 г. был предложен и успешно реализован одностадийный метод, состоящий в том, что мокрому помолу подвергался не сухомолотый порошок, а непосредственно бой (или крупка) кварцевого стекла. Применение этого метода сопровождалось неожиданным эффектом. При проведении первой серии опытов (ноябрь – декабрь 1965 г.) было установлено, что продолжительность мокрого измельчения для достижения заданной дисперсности частиц твердой фазы суспензий оказалась в 3–4 раза меньшей, чем при сухом помоле. Однако более важным оказался тот факт, что при сопоставимых значениях влажности вязкость полученных одностадийным методом суспензий оказалась существенно меньшей, чем у суспензий, полученных двухстадийным методом. Это позволило в последующих опытах постепенно снижать влажность (или повышать объемную концентрацию) суспензий.

Метод мокрого измельчения применяли в производстве не только традиционной керамики

(например, мокрый помол отошающих компонентов при получении сантехники и плитки), но и технической керамики, а также кварцевой керамики [14]. Однако применительно к этому традиционному процессу нами был обнаружен неизвестный и важный для дальнейшего развития технологии многих видов керамики и огнеупоров фундаментальный технологический эффект. Состоял он в том, что реологические и технологические свойства суспензий, а также свойства как полученных из них отливок, так и материалов после спекания кардинально определяются концентрацией суспензии при мокром помоле последних [3, 4]. Оказалось, что чем выше концентрация или плотность суспензии при мокром помоле, тем выше ее температура, полидисперсность частиц твердой фазы и седиментационная устойчивость формовочной системы и тем ниже пористость образуемой при литье отливки и выше ее прочность как после сушки, так и после обжига. В свою очередь, было установлено, что повышенная плотность полуфабриката существенно активизирует спекание [15, 16].

Исключительную значимость выявленные нами эффекты приобретают при производстве крупногабаритных изделий с высокими требованиями к точности геометрических размеров. Обусловлена эта особенность тем, что требуемая (или заданная) прочность или пористость изделий при прочих равных условиях при обжиге высокоплотного полуфабриката достигается при существенно меньших значениях как усадки, так и температуры или продолжительности изотермической выдержки при спекании [3–5]. Между тем технологам известно, что основным фактором достижения точности геометрических размеров изделий является их низкая усадка при обжиге.

В начальный период исследования процесса мокрого помола кварцевого стекла был обнаружен еще один ранее неизвестный эффект: если полученную при этом высококонцентрированную суспензию непосредственно после помола подвергнуть гравитационному механическому перемешиванию при определенной окружающей скорости, то ее достаточно высокая исходная вязкость многократно уменьшается, а плотность и прочность полученной из нее отливки существенно возрастают. При этом даже в случае высоковязких исходных (после мокрого помола) суспензий с применением даже непродолжительного (несколько часов) перемешивания достигалось резкое разжижение, сопровождающееся многократным уменьшением вязкости. В связи с высокой эффективностью процессов разжижения и стабилизации, осуществляемых в шаровых мельницах (разумеется, без мелющих тел), они стали в технологии кварцевой керамики и огнеупоров общепринятыми [3–5]. Весьма эффективен этот метод в технологии высококонцентрированных суспензий на основе других ма-

териалов, разработанных нами в 70–80-х годах за несколько последующих десятилетий [16–20].

По сравнению с процессом сухого помола отличительной особенностью высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла, полученных мокрым помолом, сопровождаемым повышением температуры до 80–90 °С, является присутствие в них не только частиц коллоидной дисперсности, но и наночастиц (<0,1 мкм). При этом для их технологии характерен двухстадийный процесс образования наночастиц: при мокром помоле (частицы, полученные диспергированием) и в процессе последующей стабилизации (частицы, полученные поликонденсацией растворенной в процессе измельчения твердой фазы — кремниевой кислоты в случае ВКВС кварцевого стекла) [3–5, 7, 17, 18]. Присутствие в суспензиях как частиц коллоидного размера, так и наночастиц играет исключительную роль в проявлении вязущих свойств суспензий [16–20].

Осознание исключительной технологической важности описанных эффектов обусловило необходимость детального изучения этих процессов в 1966–1970 гг. [3, 4, 9–13]. В ходе исследований была проанализирована взаимосвязь множества параметров. Задача состояла в том, чтобы установить верхний предел концентрации суспензий, полученных одностадийным мокрым помолом с последующей стабилизацией, у которых еще сохраняются требуемые технологические характеристики. Если на первых стадиях этих работ плотность суспензии составляла 1,75–1,80 г/см³, то уже вскоре (1966 г.) она была повышена до 1,85–1,87, затем до 1,90 (1967 г.), а в последующем до 1,93–1,95 г/см³ [3, с. 50]. При этом пористость отливки была снижена от 20–22 % (при $\rho_c = 1,75 \div 1,80$ г/см³) до 9–11 % ($\rho_c = 1,90 \div 1,95$ г/см³). Таким образом, если суспензии, полученные двухстадийным методом, плотностью 1,70–1,72 г/см³ характеризовались влажностью около 26 %, то при практически сопоставимой вязкости влажность суспензий, полученных одностадийным мокрым помолом, удалось снизить почти в 2 раза. Моими коллегами из МХТИ им. Д. И. Менделеева в те же годы была опубликована статья [14], касающаяся изучения методов керамической технологии для получения изделий из кварцевого стекла. При применении шликерного литья лучшие результаты были достигнуты при мокром помоле кварцевого стекла. Отмечено [14, с. 89], что «этим способом были получены тигли, имевшие до обжига объемную массу 1,33 г/см³ и пористость 40 % и после обжига при 1250 °С — соответственно 1,40 г/см³ и 36,5 %». Таким образом несмотря на то, что в этих исследованиях применяли тот же метод мокрого помола, достигнутая в наших исследованиях [9–13] пористость отливки была выше в 3–4 раза, а обожженного при той же температуре материала в 6–8 раз!

Сопоставительные данные по свойствам как исходных отливок, так и обожженных образцов, полученных из суспензий одностадийного и двухстадийного помола, приведены в публикациях [9–12]. Из этих данных следует кардинальная разница в показателях как исходного полуфабриката, так и материала после обжига. В связи с этим в дальнейших исследованиях изучали только материалы, полученные из суспензий одностадийного мокрого помола. Уже в одной из первых экспериментальных работ, посвященных изучению нового метода [9], были приведены казавшиеся невероятными по тем временам результаты о получении на основе высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла отливок, которые после сушки имели «пористость 8,5–13 %, предел прочности при изгибе 30–75 кг/см² (3–7,5 МПа), предел прочности при сжатии 500–900 кг/см² (50–90 МПа), воздушную усадку 0,05–0,2 %». Повышенная прочность объясняется не только высокой плотностью отливок, но и присутствием кремниевой кислоты, обладающей отличными связующими свойствами [9]. В заключении этой статьи указано: «Высокоплотные отливки спекаются практически полностью (без образования кристобалита) при усадке 2,5–4 %. Прочность при изгибе составила в среднем по 36 образцам 730 кг/см² (максимальное значение 960 кг/см², минимальное 500 кг/см²)».

В качестве дополнительного фактора, объясняющего высокие показатели свойств при получении высокоплотной кварцевой керамики, не содержащей кристобалита, весьма важным оказался еще один технологический эффект, обнаруженный нами 50 лет назад. В октябре 1967 г. в редакцию «Журнала прикладной химии» нами была направлена статья по исследованию спекания кварцевой керамики [11]. При изучении влияния скорости подъема температуры выше 800 °С был обнаружен фундаментальный для технологии кварцевой керамики и огнеупоров эффект, состоящий в том, «что при резком подъеме температур удается в более короткие сроки провести процесс спекания и с меньшей опасностью появления кристобалита». Этот эффект в последующие годы реализован в производстве как кварцевой керамики, так и огнеупоров [4, с. 564, 594].

Таким образом, с учетом практического использования новых технологических эффектов — одностадийного мокрого помола суспензий при их высокой концентрации и повышенной температуре, разжижения суспензий с применением механического перемешивания, сопровождаемых синтезом оптимального содержания наночастиц, и активированного спекания материала, достигаемого как пониженной пористостью полуфабриката, так и повышенной скоростью нагрева заготовок, уже во второй половине 1960-х годов была создана принципиально новая технология кварцевой керамики [3, 4, 12, 13].

Исследования 1960-х годов в области кварцевой керамики в основе последующих технологий ВКВС многих материалов

Несмотря на то что уже в изложенных выше исследованиях [9, 12, 13] были получены суспензии кварцевого стекла с объемной концентрацией твердой фазы до 75 % (влажность 13 %) и достигнуты весьма низкие показатели пористости полужаженного, позволившие снизить температуру обжига с одновременным повышением прочности, поиски дальнейшего повышения плотности суспензий были продолжены. Направление этих поисков, проведенных автором в 1968 г., состояло в следующем: при применении предложенного нами гравитационного перемешивания даже высоковязкие суспензии после мокрого помола резко разжижались. С учетом этого был изучен новый технологический прием, названный способом предельного насыщения [16, 19, 21], состоящий в насыщении или концентрировании стабилизированных суспензий введением в них порошков или зернистого заполнителя — кварцевого стекла с последующим перемешиванием (разжижением). Таким методом [21] были получены литейные системы на основе кварцевого стекла плотностью 2,00–2,05 г/см³ (объемная концентрация 83–87 %, влажность 6–8,5 %), позволившие уменьшить пористость отливок до 6,5–9,0 %. В этой же работе был предложен принцип шликерной (суспензионной) пропитки зернистого каркаса заполнителя, позволивший получать низкопористые образцы, обладающие после сушки высокой прочностью. В дальнейшем этот метод получил развитие в наших работах [5, 19, 22] при изготовлении керамобетонов с жесткофиксированным каркасом заполнителя. Аналогичный зарубежный процесс формирования низкоцементных огнеупорных бетонов Infil-Cast [20] появился только спустя 20 и 30 лет после публикаций [21, 22] и запатентован в США лишь в 2000 г. Этот метод за рубежом считается «революционно новым».

С учетом высокой прочности материала (предел прочности при сжатии после сушки до 30–40 МПа), полученного рассмотренными способами (литьем из зернистых масс или заливкой пористого каркаса), можно считать, что в работе [21] впервые были использованы вяжущие свойства суспензии для связывания (цементации) заполнителя. Полученные при этом материалы небезосновательно следует считать первыми бесцементными огнеупорными бетонами (1969 г.). Все эти работы, продолжившие «первую тропу» в технологии бесцементных огнеупорных бетонов, были по достоинству оценены спустя несколько десятилетий.

Как отмечено автором в первой («исторической») главе книги [5, с. 30], «уже в конце 60-х годов у меня постепенно нарастало непреодолимое желание расширить область исследований и выйти за рамки официальной тематики. Я ин-



Выступление Ю. Е. Пивинского на первом научно-техническом Всесоюзном совещании молодых ученых по жаропрочным неорганическим материалам, июль 1967 г., Обнинск (тема — приоритет высокоплотной кварцевой керамики)

туитивно почувствовал, что новая технология кварцевой керамики — пролог к чему-то большому и общему. И поэтому вполне логично, что уже тогда сформулировал перед собой ряд фундаментальных вопросов, касавшихся теоретических и технологических аспектов керамики и огнеупоров, и постепенно пытался ответить на них. Первый и наиболее важный вопрос: являются ли те закономерности, на основе которых были достигнуты аномально высокие результаты в технологии кварцевой керамики, частными, т. е. присущими только материалам на основе высокочистого кварцевого стекла, или разработанные для данного случая технологические принципы являются общими и для других, более распространенных, дешевых и чаще применяемых материалов и — «можно ли раздвинуть горизонты?».

По аналогии с принципами получения высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла с 1970-х годов были начаты исследования по выявлению вяжущих свойств других керамических суспензий. Вполне логично, что в первую очередь исследовали суспензии на основе различных видов кремнезема. Прежде всего были получены высококонцентрированные суспензии на основе непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца) с 99,5 % SiO₂. Свойства таких суспензий практически не отличались от показателей суспензий на основе высокочистого кварцевого стекла. В дальнейшем подобные суспензии были получены на основе чистых квар-

цевых песков и боя динасовых изделий, а также многих материалов оксидного, силикатного и в особенности алюмосиликатного составов с различным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 [16–20]. На основе этих материалов одностадийным мокрым помолом были получены высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) с высокими вяжущими свойствами.

По аналогии с ВКВС кварцевого стекла отличительной особенностью полуфабрикатов на основе высококонцентрированных суспензий других материалов, полученных одностадийным мокрым помолом с последующей стабилизацией, оказались не только пониженная пористость, но и значительная прочность. Таким образом, нашими исследованиями по кварцевой керамике уже в 1960-е годы было предопределено рождение ВКВС как нового типа перспективных неорганических вяжущих и впоследствии бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов на основе огнеупорных заполнителей и керамических вяжущих [21, 22].

Несмотря на то что в те годы задача создания керамических вяжущих (в современном понимании) не ставилась, можно считать, что вяжущие свойства керамических суспензий как искусственных керамических вяжущих впервые были реализованы в технологии кварцевой керамики. Таким образом, наши исследования, проведенные во второй половине 60-х годов прошлого столетия, спустя десятилетия позволили создать целую серию новых оксидных, силикатных и ряда более сложных по составу керамических и огнеупорных материалов. Исторические аспекты и хронологический анализ этих исследований, технологических разработок и вопросы промышленной их реализации в области как кварцевой керамики, так и других керамических и огнеупорных материалов, производимых по технологиям ВКВС, детально рассмотрены в публикациях [3, 17, 18, 23–26]. Все рассмотренные исследования и разработки проводились в из-

вестном в настоящее время Обнинском научно-производственном предприятии «Технология» им. А. Г. Ромашина. Основная задача состояла в разработке технологии и изготовлении заготовок антенных обтекателей ракет нового поколения. Основы технологии их производства были уже разработаны к концу 1960-х годов, что позволило уже тогда изготовить опытные партии заготовок обтекателей различных габаритных размеров (в том числе высотой до 2 при диаметре 0,8 м). При этом материал обтекателей соответствовал всем требуемым характеристикам.

Своеобразным аккордом — результатом как экспериментальных исследований, так и технологических разработок в области кварцевой керамики явился выход в свет монографии [3], подготовленной в соавторстве с А. Г. Ромашиным. В этой книге с учетом прежде всего результатов собственных исследований авторов впервые в мировой литературе представлен детальный анализ всех известных достижений и публикаций в области технологии, свойств и областей применения кварцевой керамики по известным тогда публикациям до конца 1972 г. В память о моем соавторе, с которым мы впервые еще в 1966 г. изучали свойства кварцевой керамики [27], позже ставшим основателем и генеральным директором ОНПП «Технология» (1978–2005 гг.), процитирую ту часть его автобиографической повести [28], которая касается как нашего сотрудничества, так и самой книги: *«Особое внимание было уделено исследованию свойств кварцевой керамики, так как по ее свойствам данных почти не было ни в отечественной, ни в зарубежной литературе. В творческом содружестве с Ю. Е. Пивинским были изучены свойства кварцевой керамики не только в широком диапазоне температур, но и в зависимости от пористости и от многих технологических параметров технологии изготовления материала и изделий. Все эти данные вошли в книгу «Кварцевая керамика» (Москва, Металлургиздат, 1974 г.), написанную в соавторстве с Пивинским Ю. Е. Книга оказалась востребованной и очень быстро исчезла с прилавков книжных магазинов.*

Это была вообще единственная многоемкие годы монография по кварцевой керамике, и только в 2008 г. вышел двухтомник Пивинского Ю. Е. и Суздальцева Е. И. «Кварцевая керамика и огнеупоры» (Теплоэнергетик, Москва, 2008 г.).

Когда я был в Югославии с делегацией от Комитета по науке и технике (нынешнее Министерство образования и науки), посетившей ведущие НИИ Югославии, то в одном из институтов (точно не помню, в каком) у руководителя делегации Трефилова В. И. тихонько спросили,



На юбилее факультета химической технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева (Москва, ноябрь 2008 г.). Слева направо: Ю. Е. Пивинский, ген. директор НИТС В. Ф. Солинов, ген. директор ОНПП «Технология» А. Г. Ромашин

* Трефилов Виктор Иванович (1930–2001 гг.) — академик АН СССР, директор Института проблем материаловедения АН УССР.

«этот Ромашин является автором книги «Кварцевая керамика»?» После подтверждения они принесли ее ксерокопию и попросили сделать дарственную надпись» [28, с. 71, 72].

Разработанная в конце 60-х и начале 70-х годов прошлого века технология кварцевой керамики в последующие годы нашла широкое применение не только в области производства технической керамики (прежде всего в ракетно-космической технике), но и в сфере изготовления огнеупорных материалов различного назначения. Этим аспектам будет посвящена часть 2 настоящей статьи. Таким образом, во второй половине 60-х годов прошлого века были заложены основы современной технологии кварцевой керамики. В ее основе лежит практическое использование обнаруженных и исследованных в те годы новых технологических эффектов: одностадийного мокрого помола суспензий кварцевого стекла при высокой концентрации твердой фазы и по-

вышенной температуре, разжижения и стабилизации суспензий с применением механического перемешивания и активированного спекания материала, определяющегося как повышенной плотностью отлитого полуфабриката, так и скоростью неизотермического нагрева. Основные технологические принципы технологии кварцевой керамики заложены в основу производства других керамических и огнеупорных материалов, получаемых по технологиям ВКВС. На основе впервые открытых вяжущих свойств ВКВС кварцевого стекла создан класс искусственных керамических вяжущих как основы бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов. Технология кварцевой керамики с основными параметрами, установленными во второй половине 1960-х годов, широко применяется в производстве изделий для ракетно-космической техники.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. Будников, П. П. Кварцевая керамика / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Успехи химии. — 1967. — Т. XXXVI, № 3. — С. 511–542.
2. Budnikov, P. P. Quartz Ceramics / P. P. Budnikov, Yu. E. Pivinskii // Russian Chemical Reviews. — 1967. — Vol. 36, № 3. — P. 210–227.
3. Пивинский, Ю. Е. Кремнезем и материалы на его основе // Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание в двух томах. Том 2. Кн. 1. Материалы и технологии / Ю. Е. Пивинский. — Киев : Наукова думка, 2009. — С. 477–485.
4. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.
5. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.
6. Пивинский, Ю. Е. Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 2. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.
7. Пат. 2370470 Российская Федерация. Способ получения кварцевых тиглей / Шиманский А. Ф., Пивинский Ю. Е., Савченко Н. С. ; заявл. 30.11.06 ; опубл. 20.09.08.
8. Нишанова, И. Е. Получение и исследования керамических материалов на основе плавленного кварца : дис. ... канд. техн. наук / И. Е. Нишанова. — М., 1967.
9. Воронин, Н. И. Огнеупоры на основе кварцевого стекла / Н. И. Воронин, Р. С. Чуракова // Огнеупоры. — 1967. — № 1. — С. 47–50.
10. Пивинский, Ю. Е. Некоторые особенности шликерного литья керамики из кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Стекло и керамика. — 1968. — № 5. — С. 19–22.
11. Pivinskii, Yu. E. Same features of slip casting quartz glass ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Glass and Ceramics. — 1968. — Vol. 25, № 5. — P. 285–290.
12. Будников, П. П. Исследование условий получения высокоплотной керамики из кварцевого стекла / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1968. — № 5. — С. 449–453 (на укр. яз.).
13. Будников П. П. Исследование спекания керамики из плавленного кварца / П. П. Будников, Ю. Е. Пивинский // Журнал прикладной химии. — 1968. — № 5. — С. 957–964.
14. Пивинский, Ю. Е. Высокоплотная кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, Ф. Т. Горобец // Огнеупоры. — 1968. — № 6. — С. 45–51.
15. Pivinskii, Yu. E. High-density fused-silica ceramics / Yu. E. Pivinskii, F. T. Gorobets // Refractories. — 1968. — Vol. 9, № 7/8. — P. 509–516.
16. Пивинский, Ю. Е. Исследование процессов получения шликера и литья кварцевой керамики / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1971. — № 7. — С. 49–57.
17. Pivinskii, Yu. E. The complex determination of the characteristics of the process of slip casting ceramic materials / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1971. — Vol. 28, № 1. — P. 36–44.
18. Нишанова, И. Е. К вопросу получения изделий из кварцевого стекла методами керамической технологии / И. Е. Нишанова, Р. Я. Попильский, И. Я. Гузман // Высокотемпературные материалы : сб. статей. — М. : Металлургия, 1966. — С. 82–91.
19. Пивинский, Ю. Е. Влияние исходной пористости полуфабриката и гидратации твердой фазы на спекание керамических материалов / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1985. — № 3. — С. 14–21.
20. Pivinskii, Yu. E. Influence of original green ware porosity and solid-phase hydration on the sintering of ceramic materials / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1985. — Vol. 26, № 3/4. — P. 136–145.
21. Пивинский, Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. В 3 т. Т. I / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат, 2003. — 544 с.
22. Пивинский, Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 3 т. Т. II / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 668 с.

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

19. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Metallurgia, 1990. — 274 с.

20. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.

21. **Пивинский, Ю. Е.** О повышении плотности укладки частиц порошка при формовании керамического полуфабриката / Ю. Е. Пивинский // Стекло и керамика. — 1969. — № 9. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. Increasing the density of particle packing in forming ceramics / Yu. E. Pivinskii // Glass and Ceramics. — 1969. — Vol. 26, № 9. — P. 538–542.

22. **Пивинский, Ю. Е.** Основы технологии керамобетона / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1978. — № 3. — С. 45–51.

Pivinskii, Yu. E. Fundamentals of the technology of ceramconcrete / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1978. — Vol. 19, № 1/2. — P. 102–107.

23. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны — страницы истории / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 2. — С. 56–64 ; № 4. — С. 53–61.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, искусственные керамические вяжущие (ВКВС) и керамобетоны — история и перспективы развития технологий / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 3 — С. 8–17 ; № 4/5. — С. 9–18.

25. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны. Основные этапы развития / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 28–39.

26. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 1. — С. 15–25.

27. **Ромашин, А. Г.** Свойства керамики из кварцевого стекла / А. Г. Ромашин, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1968. — № 9. — С. 58–63.

Romashin, A. G. Properties of fused silica ceramics / A. G. Romashin, Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1968. — Vol. 9, № 9/10. — P. 590–595.

28. **Ромашин, А. Г.** Автобиографическая повесть генерального директора / А. Г. Ромашин. — М. : Изд. дом «Красная звезда», 2010. — 360 с. ■

Получено 05.11.16
© Ю. Е. Пивинский, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



MAGFORUM 2017 Magnesium Minerals & Markets Conference

11–13 июня 2017 г. Radisson Blu Hotel, г. Краков, Польша

Темы:

- Полный спектр магnezитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.informed.com



Д. т. н. В. А. Соколов^{1,2} (✉), д. т. н. М. Д. Гаспарян², к. т. н. С. В. Махов¹¹ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия² ООО ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

УДК 666.76.046.512.001.8:515.6

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАВЛЕНОЛИТЫХ ОГНЕУПОРОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Анализ современного состояния производства плавнелитых огнеупоров в России показал, что отечественные производители обеспечивают лишь минимум потребности российских стекольных заводов в плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупорах среднего качества. Плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры для стекольной промышленности и хромсодержащие для химической промышленности полностью закупаются по импорту. Отмечена необходимость создания отечественного производства плавнелитых огнеупоров с учетом лучших зарубежных достижений, практического опыта действующих российских предприятий и результатов отечественных научных разработок.

Ключевые слова: плавнелитые бадделеитокорундовые огнеупоры, окислительная плавка, хромсодержащие огнеупоры, электродуговая печь, коррозионная стойкость, боросиликатное стекло, стекловаренная печь.

Объем производства плавнелитых огнеупоров в России по сравнению с производством формованных огнеупоров не превышает 2 %. Однако вследствие уникальных свойств — отсутствия проницаемой пористости и исключительно высокой коррозионной стойкости к действию минеральных расплавов эти огнеупоры эффективно используют в футеровке высокотемпературных печей и установок. Особое место они занимают в стекловарении (производство листового и тарного стекла, сортовой посуды и др.) — доля плавнелитых огнеупоров в общем расходе огнеупоров в стекловаренных печах в зависимости от конструкции от 40 до 80 %. Плавнелитые огнеупоры эффективно используются также в производстве стеклопластиков, базальтового волокна, минеральной ваты, ситаллов и флюсов, а также в установках по утилизации радиоактивных отходов.

В последнее 20-летие в дополнение к крупнейшим традиционным производителям плавнелитых огнеупоров (США, Франции, Японии, Венгрии) были организованы новые производства таких огнеупоров в Бельгии, Австралии, Индии, а также в Китае. Зарубежные фирмы по сравнению с российскими предприятиями производят значительно больший ассортимент плавнелитых огнеупоров: бадделеитокорундовые (5 марок), высокоглиноземистые (3 марки), хромсодержащие (3 марки) и высокоциркониевые (1 марка).

За прошедшее 20-летие производство плавнелитых огнеупоров в России уменьшилось более чем в 3 раза, в настоящее время этот вид огнеупоров выпускают три предприятия: Щербинский завод электроплавящих огнеупоров (ЩЗЭПО), РХИ Подольские огнеупоры (РХИ ПО) и Домодедовский завод электроплавящих изделий (ДЗЭПИ). Эти предприятия, расположенные на территории Москвы и Московской области, являются маломасштабными и неперспективными в части расширения производственных мощностей. В то же время основное технологическое оборудование этих предприятий требует коренной модернизации. Ассортимент продукции представлен только двумя типами огнеупоров: бадделеитокорундовыми (3 марки) и корундовыми (2 марки).

Таким образом, отечественные производители плавнелитых огнеупоров в настоящее время ни по объему производства, ни по ассортименту и качеству изделий не могут удовлетворить требования российского потребителя. При этом существует полная зависимость большинства предприятий, имеющих важное государственное значение, от импортных поставок. Это свидетельствует о необходимости создания отечественного производства плавнелитых огнеупоров с учетом лучших зарубежных достижений, практического опыта действующих российских предприятий и результатов научных разработок в области плавнелитых огнеупоров. При этом главными объектами при создании производства необходимо считать три типа огнеупоров: бадделеитокорундовые, высокоглиноземистые и хромсодержащие.

Бадделеитокорундовые огнеупоры. Являются единственным типом плавнелитых огнеупоров.



В. А. Соколов

E-mail: sokolov235@yandex.ru

поров (марок Бк-33, Бк-37 и Бк-41), выпускаемых ШЗЭПО и ДЗЭПИ, и основным для предприятия РХИ ПО (которое в небольшом количестве производит также корундовые огнеупоры). Эти огнеупоры по химическому составу (от 33 до 41 % ZrO_2) аналогичны зарубежным аналогам. Следует отметить, что отечественные литейные технологии позволяют производить огнеупоры большинства типоразмеров для стекловаренных печей. Основной эксплуатационной характеристикой этих огнеупоров является коррозионная стойкость, определяющая срок службы стекловаренных печей, которая по испытаниям образцов плотной зоны отечественных и зарубежных материалов находится на одном уровне. Важным показателем качества плавнелитых огнеупоров является их склонность к выделению газовых включений (пузыря, мошки, шлира) при контакте с расплавленной стекломассой. Этот показатель имеет первостепенное значение при производстве листового стекла, сортовой посуды и особенно стекол ответственного назначения (оптических, медицинских, электровакуумных и др.). Главным отличием всех выпускаемых в России бадделеитокорундовых огнеупоров от аналогичных материалов ведущих зарубежных фирм (SEPR, RHI и др.) является их высокая склонность к выделению пороков в стекломассу. Однако бадделеитокорундовые огнеупоры, поступающие в Россию от некоторых китайских фирм, также характеризуются повышенной склонностью к выделению пороков в стекломассу. Напротив, огнеупорная продукция китайских фирм, рабо-

тающих по лицензионным технологиям таких производителей, как SEPR и «Monofrax», лишена этого недостатка. Высокое качество зарубежных бадделеитокорундовых огнеупоров объясняется тем, что их получают по технологии окислительной плавки в электродуговых печах. Основы этой технологии, разработанные в ГосНИИстекла, были реализованы на промышленных печах ОКБ 2130 и ДС-0,5 ШЗЭПО и ОКБ 2160 завода «Подольскогнеупор» [1]. Более высокое качество огнеупоров БК-33Б, полученных по этой технологии (рис. 1), подтверждается более низким индексом пузыреобразования ($K_n = 2,1$), чем у огнеупора, полученного традиционной восстановительной плавкой ($K_n = 23$). Индекс пузыреобразования является количественным показателем склонности огнеупоров к выделению газовых включений и определяется средним количеством пузырей, приходящихся на 1 cm^2 поверхности стекла, контактирующего с огнеупором. В соответствии со шкалой эталонов огнеупор БК-33Б отнесен к материалу высокого качества [2].

Основное условие технологии окислительной плавки — реализация дугового режима плавки, для обеспечения которого требуются конструктивные изменения печи и повышенная мощность печного трансформатора. В качестве аналога такой печи может быть выбрана печь ДСПМ-1,5 [1]. Технология окислительной плавки прошла промышленную проверку на ШЗЭПО с выпуском более 1000 т огнеупоров Бк-33, которые были поставлены на стекольные заводы по производству листового и оптического стекла. В 1990-е годы в связи с изменением экономической обстановки все работы по технологии окислительного плавления были остановлены.

Высокоглиноземистые огнеупоры. Этот тип плавнелитых огнеупоров по масштабам мирового производства и применения занимает второе место после бадделеитокорундовых. Использование огнеупорных материалов ведущих зарубежных производителей в стекловаренных печах, благодаря минимальной склонности к выделению в стекломассу, гарантирует высокое качество продукции. Единственным производителем плавнелитых корундовых огнеупоров марок КЭЛ-93 и КЭЛ-95 в России является РХИ ПО. Эти огнеупоры успешно применяют для футеровки подины нагревательных печей при термообработке стальных слитков и заготовок, однако из-за повышенной склонности к выделению пороков в стекломассу их применение в стекольной промышленности ограничено. Небольшой ассортимент типоразмеров корундовых огнеупоров, объясняемый большими технологическими сложностями при изготовлении крупногабаритных и сложнофасонных изделий,

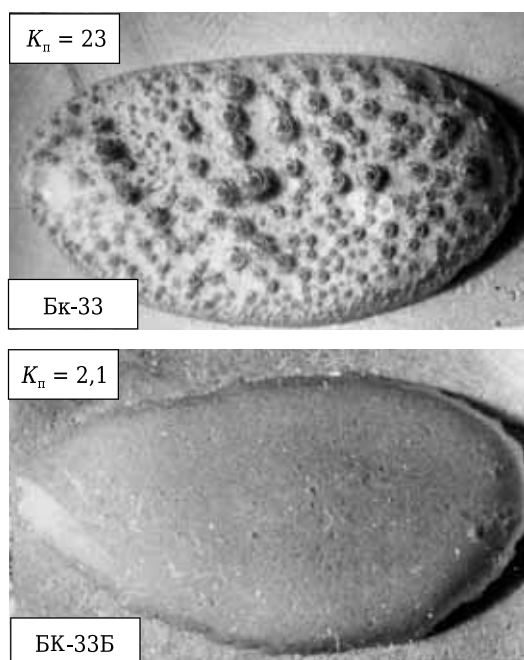


Рис. 1. Капли электровакуумного стекла С52-1 после испытаний на пузыреобразование в контакте с огнеупорами Бк-33 и БК-33Б

также ограничивает их применение в стекловаренных печах. Поэтому острой потребностью производителей стекла, особенно оптического, светотехнического и медицинского, в плавнелитых глиноземистых огнеупорах удовлетворяют зарубежные фирмы. Следует отметить, что отечественная промышленность уже имеет опыт производства плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров. Так, в ГосНИИстекла, МГОУ (ВЗПИ) и МИСиС были разработаны три марки этих огнеупоров, а также их технология (табл. 1), которая явилась базой для выпуска опытно-промышленных партий на ЦЗЭПО [3].

Глиноземистый огнеупор МК-1 по структуре состоит примерно из равных количеств кристаллов корунда и β -глиноземистой фазы (соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$), а также содержит около 2 об. % стеклофазы. По результатам испытаний коррозионной стойкости и склонности к пузыреобразованию огнеупор МК-1 рекомендован для футеровки варочных и выработочных бассейнов стекловаренных печей в производстве электровакуумного боросиликатного С52-1, оптического ТК-14 и ситаллизирующегося СО-33М стекол. Опытные брусья огнеупора МК-1 размерами $600 \times 300 \times 250$ и $500 \times 300 \times 250$ мм (рис. 2) успешно прошли испытания в газозлектрической ванной печи при варке ситаллизирующегося стекла СО-33М (температура варки 1580°C). Для промышленного производства огнеупора МК-1 разработаны ТУ 1594-006-549103-2004 «Изделия плавнелитые высокоглиноземистые для стекловаренных печей».

Высокоглиноземистый корундошпинелидный огнеупор МК-4 содержит (об. %) корунд (90), шпинель MgAl_2O_4 (8) и стеклофазу (2). Высокая коррозионная стойкость и низкая склонность к пузыреобразованию позволили рекомендовать его в первую очередь для варки промышленного свинцовосиликатного стекла марки ВС-92 для волоконной оптики. Огнеупор также следует считать перспективным для варки лазерных фосфатных стекол марок ГЛС-25 и ОПС-117.

Таблица 1. Состав и свойства плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров

Показатели	МК-1	МК-4	МК-13
Химический состав, %:			
Al_2O_3	93,8	93,7	87,3
Na_2O	3,3	0,4	0,7
MgO	—	5,5	3,0
SiO_2	0,9	0,4	3,0
ZrO_2	1,5	—	5,0
B_2O_3	0,5	—	—
Фазовый состав, об. % :			
корунд	44	90	85
β -глинозем	53	—	—
шпинель (MgAl_2O_4)	—	8	5
бадделейт	1	—	5
стеклофаза	2	2	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,3	3,5	3,6
Открытая пористость, %	1–3	1–4	1–3

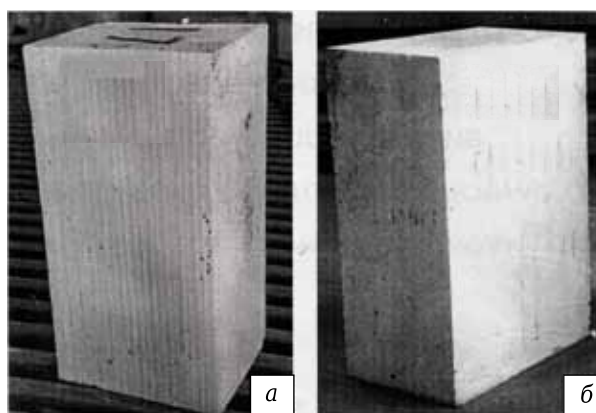


Рис. 2. Промышленные плавнелитые высокоглиноземистые брусья МК-1 (а) и МК-4 (б)

Корундошпинелидный огнеупор МК-13 содержит (об. %) корунд (85), шпинель MgAl_2O_4 (5), бадделейт (5) и стеклофазу (5). Рекомендован для варки натрийкальцийсиликатного стекла и электровакуумного боросиликатного стекла С52-1. Общий выпуск огнеупора МК-13 на промышленных печах ЦЗЭПО составил более 80 т.

Хромсодержащие огнеупоры. Этот тип огнеупоров относится к наиболее стойким в минеральных расплавах при высоких температурах. Потребителями таких огнеупоров являются предприятия, производящие стекловолно, базальтовое волокно и минеральную вату. Из зарубежных марок керамических хромсодержащих огнеупоров наиболее стойкими признаны хромоксидные материалы с содержанием Cr_2O_3 90,0–95,7 %. В России хромсодержащие огнеупоры не производятся, за исключением опытного производства НТЦ «Бакор», который выпускает в небольшом количестве хромсодержащие огнеупоры зернистого строения [4]. Практически все потребители в России обеспечиваются поставками хромсодержащих огнеупоров из-за рубежа. Альтернативой керамическим огнеупорам являются плавнелитые хромсодержащие материалы, основным преимуществом которых по сравнению с керамическими являются их повышенная структурная плотность, а также высокая производительность плавильных установок и возможность изготовления крупногабаритных изделий массой до 300 кг. Выпуск плавнелитых хромсодержащих огнеупоров организован ведущими зарубежными компаниями SEPR (ER 2161, Cr_2O_3 27 %) и RHI (Monofrax K-3, Cr_2O_3 28 % и Monofrax E, Cr_2O_3 75 %). Отечественная промышленность имеет опыт производства на ЦЗЭПО плавнелитых хромсодержащих огнеупоров ХАЦ-30 и ХЦ-45 [4]. Эти огнеупоры по коррозионной стойкости в расплаве бесщелочного боросиликатного стекла Е уступали лучшим образцам зарубежных хромоксидных ог-

неупоров, поэтому по требованиям потребителя были разработаны высокохромистые плавнелитые огнеупоры ХПЛ-85 и ХМГ (табл. 2) [4]. По результатам испытаний в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е, минеральной ваты и базальтового волокна образцы огнеупора ХПЛ-85 показали коррозионную стойкость на

Таблица 2. Состав и свойства плавнелитых высокохромистых огнеупоров

Показатели	ХПЛ-85	ХМГ
Химический состав, %:		
Cr ₂ O ₃	80,3	83,2
SiO ₂	11,2	6,6
MgO	2,1	4,2
Al ₂ O ₃	4,0	3,8
Na ₂ O	1,2	0,4
ZrO ₂	0,9	1,1
Фазовый состав, об. %:		
эсколаит	65	70
шпинель	15	20
стеклофаза	20	10
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,0	3,9–4,0
Открытая пористость, %	3–5	3–4



Рис. 3. Промышленные стеновые брусья ХПЛ-85 размерами 450(300)×250×250 мм (а) и ХМГ (б)

одном уровне с керамическим хромоксидным огнеупором. Огнеупор ХМГ рекомендован для футеровки печного агрегата при производстве свинцово-ниобиевого стекла СНМ-1000, варка которого из-за высокой агрессивности расплава осуществляется в платиновых тиглях. Для опытно-промышленного получения огнеупоров ХПЛ-85 и ХМГ разработана технологическая и конструкторская документация, которая может послужить основой для создания отечественного производства плавнелитых высокохромистых огнеупоров. При проведении опытно-промышленных плавов высокохромистых огнеупоров в печах ДС-05 (ЩЗЭПО) и ЭДП-600 (Подольский завод цветных металлов) были изготовлены стеновые брусья ХПЛ-85 и ХМГ промышленных размеров (рис. 3).

Анализ опытного производства плавнелитых хромосодержащих огнеупоров свидетельствует, что существует проблема, связанная с использованием хромосодержащего сырья при его термической переработке. Однако с учетом многолетнего отечественного и зарубежного опыта производства хрома и ферросплавов, керамических хромосодержащих, а также плавнелитых хромосодержащих огнеупоров в США и Франции эта проблема решается при обеспечении безопасных условий производства по существующим стандартам и оборудования очистки пылегазовых выбросов [5].

Исходя из проведенного анализа видно, что отечественные производители обеспечивают лишь минимум потребности российских стекольных заводов в плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупорах среднего качества. Бадделеитокорундовые огнеупоры, полученные окислительной плавкой, на российские стекольные заводы полностью поставляются зарубежными фирмами. Плавнелитые высокоглиноземистые огнеупоры для стекольной промышленности и хромосодержащие для химической промышленности (производство минерального волокна) также полностью закупаются по импорту. Острая необходимость в этих огнеупорах требует создания отечественных производств по их выпуску. Технология производства большинства таких огнеупоров разработана отечественными исследователями, но возможно и использование зарубежного опыта. В части оптимальной организации крупномасштабного производства бадделеитокорундовых и высокоглиноземистых огнеупоров имеет смысл его размещение на крупнейших огнеупорных заводах в европейской части России.

Что касается хромосодержащих огнеупоров, то при потребности порядка 1000 т в год достаточно использования одной электродуговой печи типа ДС-05. С учетом цены 1 т зарубежного хромоксидного огнеупора более 25 тыс. евро рентабельность производства плавнелитых

хромсодержащих огнеупоров в России представляется достаточно привлекательной.

Библиографический список

1. **Соколов, В. А.** Дуговые плавильные установки для синтеза и производства плавнелитых огнеупоров / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, П. П. Мамочкин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 6. — С. 15–18.

Sokolov, V. A. Arc melting plant for synthesizing and producing fusion-cast / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, P. P. Mamochkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 185–188.

2. **Орлов, Д. Л.** Сравнительная оценка качества плавнелитых огнеупоров / Д. Л. Орлов, О. Н. Попов, В. В. Кирюхин [и др.] // Стекло и керамика. — 1986. — № 4. — С. 12, 13.

3. **Соколов, В. А.** Новые типы плавнелитых высокоглиноземистых огнеупоров : тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 апреля 2006 г., Москва) / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 55.

4. **Соколов, В. А.** Плавнелитые хромсодержащие огнеупоры — наиболее стойкие материалы в агрессивных средах / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 150–154.

Sokolov, V. A. Fusion-cast chromium-bearing refractories — the most durable materials in aggressive

melts / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 2. — P. 146–150.

5. **Соколов, В. А.** Коррозионная стойкость хромсодержащих огнеупоров в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, С. В. Махов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 47–49.

Sokolov, V. A. Corrosion resistance of chromium-containing refractories in molten alkali-free borosilicate glass E / V. A. Sokolov, M. D. Gasparyan, S. V. Makhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 50–52.

6. **Соколов, В. А.** О проблеме шестивалентного хрома при производстве хромсодержащих огнеупоров / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 157–160.

Sokolov, V. A. Problem of hexavalent chromium in the production of fusion-cast chromium-containing refractories / V. A. Sokolov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 112–114. ■

Получено 30.01.17

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян,
С. В. Махов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.
г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

WWW.ic-refractories.eu



РЕКЛАМА



ALMATIS
PREMIUM ALUMINA



BSA 96

SINTERED AGGREGATE



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

www.almatis.com

М. Шнабель¹ (✉), А. Бур¹, Д. Даттон²

¹ Компания «Almatis GmbH», г. Франкфурт-на-Майне, Германия

² г. Стоурбридж, Соединенное Королевство

УДК 666.974.2:666.762.11].017:532.135

РЕОЛОГИЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ С ВЫСОКИМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМА И ШПИНЕЛИ

Огнеупорные смеси с цементом находят широкое применение, при этом их доля в общем объеме потребления огнеупорных материалов продолжает расти. Качество футеровки во многом зависит от подвижности бетона при транспортировке и укладке. Отрицательные явления, связанные с недостаточной текучестью при производстве футеровочных работ, зачастую пытаются устранить добавлением большого количества воды, что пагубно влияет на заданные свойства бетона. Разработчику бетона важно понимать, какие свойства являются определяющими в эксплуатации, и учитывать эти особенности, в том числе должную текучесть. Например, речь может идти о матрице высокоглиноземистого бетона с большим содержанием микрокремнезема для образования вторичного муллита или о бетоне со шпинелью для сталеразливочного ковша. В обоих случаях для достижения высокой стойкости необходим реактивный глинозем.

Настоящая статья не преследует цель представить реактивный глинозем в качестве безальтернативного компонента бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками и хорошей текучестью. Задача, скорее, состоит в формировании общего представления о влиянии компонентов матрицы на реологию с акцентом на бетоны из глинозема и шпинели.

Ключевые слова: вязкость суспензии, концентрация твердой фазы, дефлокулянты, текучесть, минимальная водопотребность, микрокремнезем, реактивный глинозем, распределение частиц по размерам, прочность при изгибе в горячем состоянии.

РЕОЛОГИЯ СУСПЕНЗИЙ

Влияние содержания твердой фазы, дисперсности и зернового распределения

Огнеупорные бетоны представляют собой композитные материалы, главными компонентами которых являются заполнитель, тонкомолотые составляющие матрицы, цемент и вода. Их можно рассматривать как концентрированные суспензии твердых частиц (заполнителя) в вязкой среде (матричной пасте). Матрица не является однородной текучей средой и сама состоит из частиц, находящихся в жидкости (воде).

Реологическое поведение суспензии определяется вязкостью, которая характеризует внутреннее трение между диспергированными частицами. На реологическое поведение суспензии влияют внешние физические факторы (смешивание, перекачивание), при этом обнаруживают несколько разновидностей течений (рис. 1). При ньютоновском течении вязкость остается постоянной с увеличением скорости сдвига. При псевдопластическом течении вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига (при сдвиге структура материала раз-

рушается, и он становится более текучим). При дилатантном течении вязкость повышается с увеличением скорости сдвига.

Вязкость суспензии зависит от объемной концентрации твердых частиц, их дисперсности и зернового распределения. Для описания зависимости вязкости системы от концентрации твердой фазы существует множество моделей, но чаще применяют уравнение Кригера - Дохерти [2, 3]:

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{medium}}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m},$$

где η — вязкость суспензии; η_{medium} — вязкость жидкой дисперсионной среды; ϕ — объемная

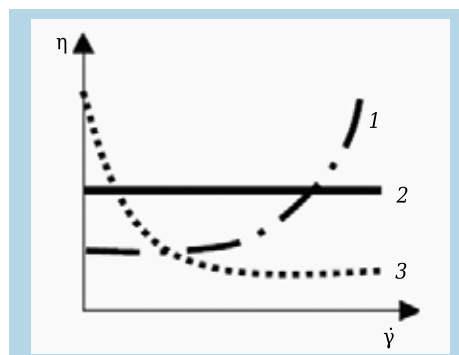


Рис. 1. Зависимость вязкости суспензии η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Кривые течения суспензий: 1 — дилатантное; 2 — ньютоновское; 3 — псевдопластическое [1]



М. Шнабель

E-mail: marion.schnabel@almatis.com

концентрация твердой фазы в суспензии; ϕ_m — максимальная объемная концентрация твердой фазы в суспензии; $[\eta]$ — характеристическая вязкость среды (для сферических частиц 2,5).

Согласно корреляционной зависимости (рис. 2) вязкость суспензии увеличивается с ростом объемной концентрации твердой фазы. Это можно объяснить тем, что уплотнение упаковки частиц ограничивает их перемещение. Взаимодействие между частицами усиливается, что обуславливает рост вязкости.

Объемная концентрация частиц твердой фазы также влияет на характер взаимосвязи между скоростью сдвига и вязкостью дисперсной системы. При низкой концентрации твердой фазы характер течения суспензии близок к ньютоновскому и меняется на псевдопластический с ее увеличением. С ростом концентрации твердой фазы (>50 % от максимальной) возрастает частота соударений между частицами, что сильно ограничивает их взаимное перемещение. Это приводит к нарастанию вязкости с увеличением скорости сдвига, поэтому при больших скоростях сдвига наблюдается дилатантное течение.

Уменьшение размера частиц сопровождается ростом вязкости суспензии при неизменной массовой концентрации твердой фазы (рис. 3). Очевидно, что увеличение числа мелких частиц в системе затрудняет течение из-за значитель-

ных сил сопротивления в результате их взаимодействия. Поэтому суспензии с высокой долей ультрадисперсных частиц отличаются повышенной вязкостью.

Наряду с размером частиц на вязкость суспензии влияет также их зерновое распределение. Материалы с широким распределением частиц по размерам (би- и мультимодального зернового строения) отличаются более плотной упаковкой, чем материалы с мономодальным зерновым строением, охватывающие более узкую область размеров частиц. Объяснить влияние этого фактора на вязкость системы можно с помощью уравнения Кригера – Дохерти. Максимальная объемная концентрация твердой фазы в суспензии составляет 62 % для материала с мономодальным зерновым строением и увеличивается до 74 % при би- и мультимодальном зерновом строении благодаря тому, что мелкие частицы заполняют пространство между более крупными частицами [3]. Оптимизация зернового распределения частиц твердой фазы в суспензии позволяет снизить вязкость при постоянной объемной концентрации твердой фазы (рис. 4). И наоборот, не меняя вязкости, можно увеличить концентрацию твердой фазы в суспензии. Следует отметить, что увеличение доли твердой фазы предполагает уменьшение количества воды в системе (рис. 5).

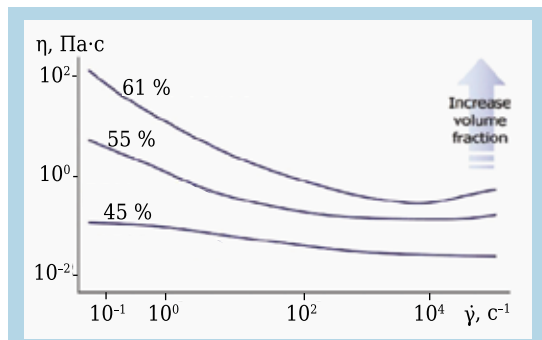


Рис. 2. Зависимость вязкости суспензии η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при разной объемной концентрации твердой фазы (указана на кривых)

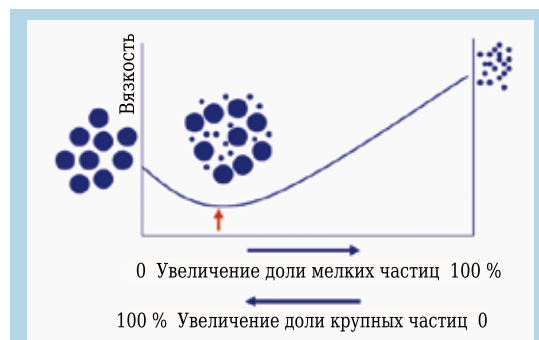


Рис. 4. Влияние бимодального зернового строения твердой фазы на вязкость суспензии [4]

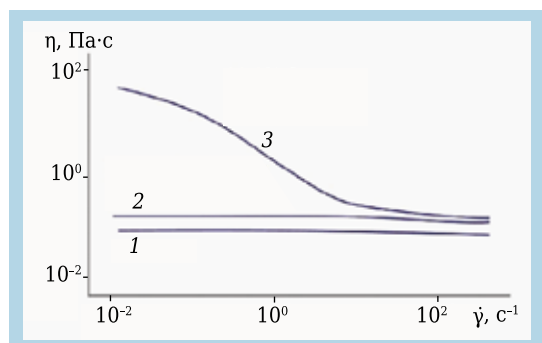


Рис. 3. Влияние размера частиц на характер течения системы из талька и эпоксидной смолы: 1 — без талька; 2 — с 28,6 % крупных частиц талька ($d_{50} = 19$ мкм); 3 — с 28,6 % мелких частиц талька ($d_{50} = 5$ мкм)

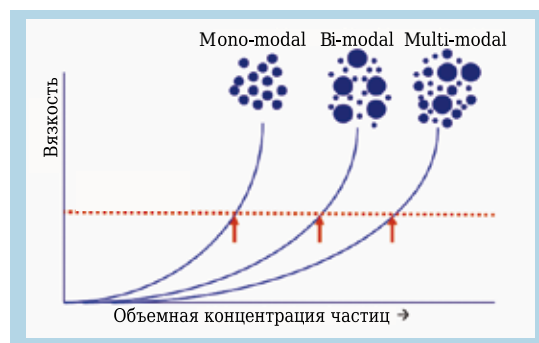


Рис. 5. Увеличение концентрации частиц твердой фазы с би- и мультимодальным зерновым строением при постоянной вязкости суспензии (замещение воды)

Дзета-потенциал и дефлокуляция частиц

Реологическое поведение суспензии определяется не только концентрацией частиц твердой фазы, их дисперсностью и зерновым распределением, но и другим, не менее важным фактором — поверхностным электрическим зарядом частиц, влияющим на интенсивность взаимодействия между частицами в суспензии. Заряд приобретают все диспергированные в воде неорганические частицы. Суспензия из одноименно заряженных частиц, диспергированных в воде, приобретает устойчивость в соответствии с моделью строения двойного электрического слоя (ДЭС) Гельмгольца (рис. 6). Первый слой представляет собой поверхность заряженной частицы, вокруг которой возникает электростатическое поле, воздействующее на присутствующие в воде ионы. В результате адсорбции ионов формируется диффузный слой определенного знака, нейтрализует заряд на поверхности заряженной частицы. Образование диффузного слоя приводит к появлению потенциала, окружающего частицу, называемого дзета-потенциалом, который отличается от потенциала основного электролита.

Толщина ДЭС зависит от величины электрического заряда на поверхности частицы. Большой электрический заряд, отрицательный или положительный, обеспечивает формирование ДЭС большой толщины, препятствующий взаимному сближению частиц. Это характерно для стабильной, хорошо дефлокулированной суспензии с низкой вязкостью. Если же заряд малой величины, то к поверхности частицы притягивает меньше противоположных ионов, формируя тонкий ДЭС. В результате усиливается склонность частиц к флокуляции, что приводит к увеличению вязкости суспензии.

Для предотвращения слипания частиц в суспензиях с высоким содержанием твердой фазы применяют дефлокулянты. Под действием сил электростатического отталкивания расстояние между соседними частицами увеличивается, предотвращая образование агрегатов. Поскольку действие сил притяжения зависит от pH воды и дисперсной фазы, то для достижения оптимальных свойств в отдельных системах используют разные комбинации и количество дефлокулянтов. Выделяют три механизма диспергирования частиц в водных суспензиях, которые могут быть задействованы отдельно или комплексно в зависимости от качества дефлокулянта [1, 5]:

- электростатический (катионообменный), предполагающий изменение толщины ДЭС на частицах сырьевых материалов;
- стерического отталкивания, возникающего в результате адсорбции полимерных цепочек на поверхности частиц. Полимерные цепочки

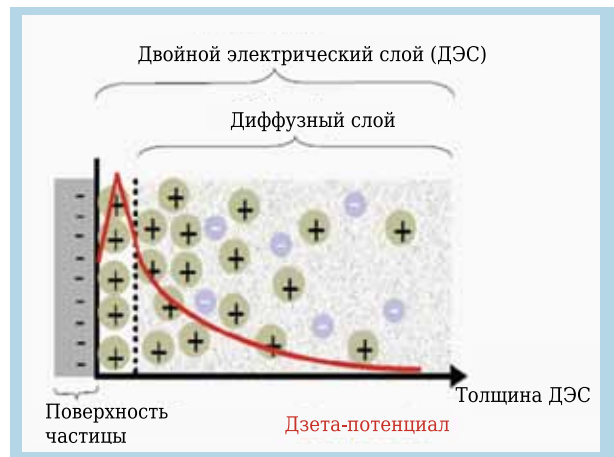


Рис. 6. Строение двойного электрического слоя [1]

создают прослойки между взвешенными частицами, отдаляя их на расстояние, достаточное для предотвращения взаимного притяжения;

- связывание активных катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) в комплексные соединения.

СОСТАВ БЕТОНА

Качественные характеристики бетона, как, например, пористость, механическая прочность и коррозионная стойкость, сильно зависят от количества воды, необходимого для достижения требуемых технологических свойств. Следовательно, возникает задача снижения водопотребности бетонов ответственного назначения до минимально возможного уровня.

Вязкость матрицы определяет текучесть и, следовательно, технологичность бетона. В связи с этим особое значение представляет матрица с минимальной вязкостью при высокой концентрации твердой фазы. На практике под понятием «матрица» часто подразумевают фракцию мельче 45 или 63 мкм, не уделяя должного внимания ее зерновому распределению. Матрицу современного низкоцементного (НЦ) и ультранизкоцементного (УНЦ) огнеупорного бетона можно рассматривать в качестве суспензии с относительно высокой концентрацией твердой фазы. В состав матрицы высокоглиноземистых и шпинельсодержащих бетонов входят:

- кальцево-алюминатный цемент;
- кальцинированный и реактивный глинозем;
- микрокремнезем;
- тонкомолотый заполнитель (табулярный глинозем или шпинель);
- дефлокулянты.

Характерные свойства компонентов матрицы представлены в табл. 1. Частицы цемента и тонкомолотого заполнителя фракции мельче 45 мкм имеют сравнительно большой медианный размер d_{50} и характеризуются широким гранулометрическим распределением. Они составляют крупноди-

Таблица 1. Удельная поверхность $S_{уд}$ и медианный размер частиц d_{50} компонентов матрицы бетонов

Компонент	$S_{уд}$, м ² /г	d_{50} , мкм
Глина		2-4
Микрокремнезем	15-30	0,15
Табулярный глинозем Т60/Т64 фракции <45 мкм		5-16
Шпинель AR 78 фракции <20 мкм		2,0
Кальцево-алюминатный цемент с 70 % Al_2O_3		6-13
Кальцинированный глинозем фракции <45 мкм (общего назначения)	0,7-1,5	3-5
Реактивный глинозем (субмикронного размера)	7-9	0,5
Реактивный глинозем (бимодальный)	2,6-2,9	2,1-2,9

сперсную часть матрицы, в то время как микрокремнезем и специализированный реактивный глинозем — тонкодисперсную с $d_{50} < 1$ мкм.

МИКРОКРЕМНЕЗЕМ ИЛИ РЕАКТИВНЫЙ ГЛИНОЗЕМ?

В данном случае не ставится вопрос о том, использовать микрокремнезем или реактивный глинозем. Выбор в пользу матрицы исключительно глиноземного состава или же с добавкой микрокремнезема должен учитывать температуру и напряжения, испытываемые футеровкой в эксплуатации.

В целом ряде работ указано, что микрокремнезем является обязательным компонентом матрицы НЦ бетона для обеспечения высоких значений текучести. Это связано наряду с дисперсностью со сферической формой частиц микрокремнезема, подразумевающей низкое сопротивление сдвигу. Это утверждение было справедливо в начале развития технологии НЦ масс в 80-х годах XX века. В то время не суще-

ствовало экономически приемлемой альтернативы микрокремнезему, заполняющему пустоты размером менее 1 мкм между частицами [6]. С появлением ультрадисперсных порошков реактивного глинозема, а впоследствии и с би- и мультимодальным зерновым строением это утверждение перестало быть актуальным.

Установлено [7–9], что оптимальную текучесть бетона может обеспечить также матрица, состоящая только из глинозема. Бетоны на основе реактивного глинозема CL 370, СТС 50 или E-SY с би- и мультимодальным зерновым строением характеризуются высокими показателями текучести при водопотребности менее 4,5 % (табл. 2).

Обзор глиноземов для матрицы огнеупорных композиций представлен в работе Кокегей-Лоренца с соавторами [10].

РАЗМЕР ЧАСТИЦ И ЗЕРНОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Микрокремнезем и реактивный глинозем в суспензии ведут себя по-разному. Заменяя один другим, важно понимать различия между этими компонентами матрицы.

Несмотря на то что микрокремнезем и реактивный глинозем сложены ультрадисперсными частицами, их удельный вес сильно различается. Все методы подбора оптимального зернового состава заполнителя или матрицы предполагают выполнение расчетов в объемных, а не в массовых процентах. Поэтому крайне важно пересчитывать требуемое количество компонента, например, при замене микрокремнезема на реактивный глинозем. Так, при отношении плотности реактивного глинозема ($3,9 \text{ г/см}^3$) и ми-

Таблица 2. Составы и текучесть бетонов с глиноземом би- и мультимодального зернового строения в составе матрицы

Показатели	Виброукладываемый бетон		Саморастекающийся бетон	
	1	2	1	2
Состав, %:				
табулярный глинозем Т60/Т64 фракции, мм:				
3-6	20	25	25	30
1-3	20	20	15	10
0,5-1	10	10	11	10
<0,5	–	20	–	–
0,2-0,6	10	–	6	10
<0,2	15	–	12	5
<45* ¹	–	–	9	–
<20* ¹	7	–	–	20
цемент СА-270	5	5	5	5
диспергирующие глиноземы ADS 3, ADW 1	1	1	1	1
глинозем в составе матрицы:				
СТС 30	13	–	–	10
E-SY 1000	–	20	–	–
СТС 50	–	–	17	–
H ₂ O	4,0	4,2	4,4	4,1
Текучесть при вибрации* ² , мм	209	195	–	–
Саморастекаемость* ² , мм	–	–	253	245
* ¹ Указано в микрометрах.				
* ² Через 10 мин после приготовления бетона.				

крокремнезема ($2,3 \text{ г/см}^3$), равном 1,74, массовую долю реактивного глинозема следует увеличить с учетом этого коэффициента. В частности, для соблюдения объемного отношения при замене 3 мас. % микрокремнезема потребуется 5 мас. % реактивного глинозема сопоставимой крупности.

Медианный размер частиц микрокремнезема несколько меньше, чем у реактивного глинозема. Вместе с тем микрокремнезем отличается более узким гранулометрическим составом, свидетельствующим о зерновом строении, близком к мономодальному (рис. 7). На рис. 7 видно также, что реактивный глинозем RG 4000 перекрывает большую область размеров частиц, что увеличивает плотность упаковки матрицы. Предлагаемый ассортимент реактивных глиноземов позволяет подбирать различные комбинации, в том числе из нескольких марок глинозема с мономодальным зерновым строением, добиваясь тем самым оптимальной упаковки в области размеров частиц, граничащей с цементом или тонкомолотым заполнителем. За счет применения специализированного глинозема можно добиться высокой концентрации твердой фазы при низкой вязкости и, как следствие, снижения водопотребности бетона.

Присутствие в бетоне микрокремнезема предполагает использование глинозема укрупненного зернового состава, чтобы избежать избытка ультрадисперсной фракции. В частности, для получения минимальной водопотребности целесообразно воспользоваться табулярным глиноземом фракции мельче 20 мкм. Можно воспользоваться также кальцинированным глиноземом с сопоставимым d_{50} . Однако водопотребность при этом увеличится из-за присутствия в последнем пористых агломератов [10]. Присутствие глинозема в матрице, содержащей микрокремнезем, также предполагает образование вторичного муллита. Но муллитообразование невозможно при отсутствии достаточного количества глинозема. Принято считать, что для протекания этого процесса содержание глинозема в матрице должно быть в 3 раза больше, чем микрокремнезема.

При использовании большого количества микрокремнезема возникает опасность перенасыщения матрицы мелкими частицами и, как следствие, роста вязкости суспензии без увеличения концентрации твердой фазы (рис. 3). На практике этот эффект наблюдается при попытках улучшить текучесть НЦ бетонов, в матрице которых присутствуют ультрадисперсные порошки глинозема с би- или мультимодальным зерновым строением. Отмечается, что с увеличением содержания микрокремнезема бетон приобретает тягучую и менее подвижную консистенцию. Такое поведение бетона может вос-

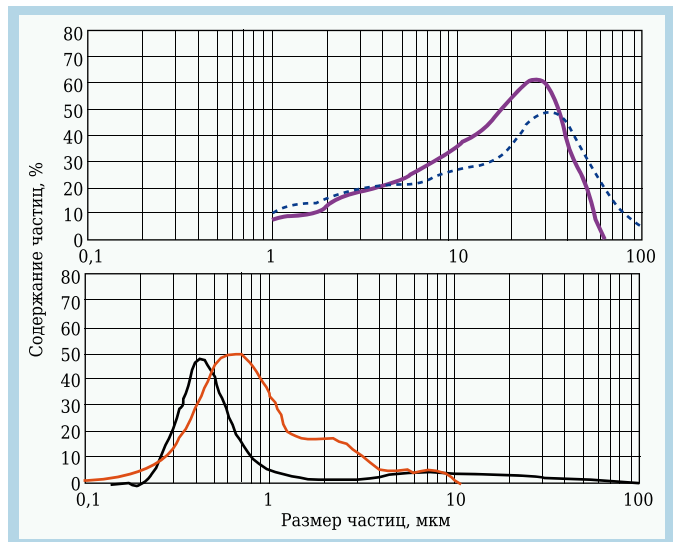


Рис. 7. Гранулометрическое распределение: --- — кальцево-алюминатный цемент СА-14 М; — табулярный глинозем Т60/Т64 (<45 мкм); — реактивный глинозем RG 4000; — микрокремнезем Microsilica 971 U

приниматься как потребность в большем количестве воды для придания привычной вязкости.

Дзета-потенциал и дефлокуляция

Процесс дефлокуляции наиболее стабилен в точках максимального значения потенциала при заданном значении pH. Установлено [11], что в водных системах микрокремнезем имеет отрицательный поверхностный заряд, равный примерно 20–30 мВ, с точкой нулевого заряда приблизительно в области $\text{pH} = 2 \div 3$. При этом точке нулевого заряда глинозема соответствует $\text{pH} = 9$ [12].

В бетонах с цементом pH матрицы чуть смещен в щелочную область и имеет значения >7 . При таком pH микрокремнезем обладает высоким дзета-потенциалом, поэтому достаточно небольшого количества дефлокулянта для возникновения достаточных сил отталкивания. Глинозем, напротив, требует более эффективных дефлокулянтов для стабилизации суспензии (рис. 8). Следовательно, применение традици-

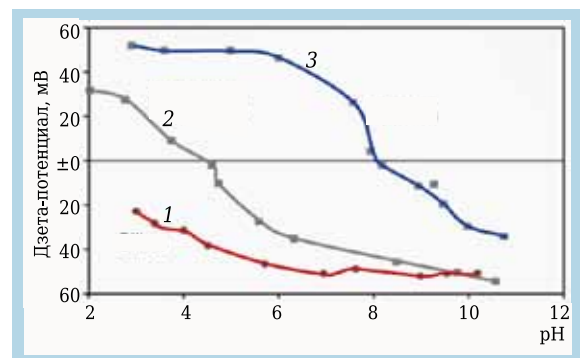


Рис. 8. Результаты определения дзета-потенциала: 1 — кремнезем; 2 — глинозем в присутствии дефлокулянта; 3 — глинозем [13]

онных дефлокулянтов для производства бетонов только из глинозема в принципе возможно, но в большем количестве, чем необходимо для стабилизации суспензии с микрокремнеземом. Более сложные дефлокулянты, в частности диспергирующие глиноземы, обеспечивают низкую вязкость матрицы таких бетонов при небольшом содержании воды.

Принимая во внимание, что размер частиц микрокремнезема и реактивного глинозема не превышает 1 мкм, можно предположить, что в их составе присутствуют также частицы, которые можно отнести к коллоидным. Коллоидные частицы не оседают в воде в отличие от тонкодисперсных, и их поведение в суспензии определяется главным образом весьма большим отношением поверхности к объему. Удельная поверхность микрокремнезема значительно больше, чем у реактивного глинозема (см. табл. 1), что указывает на высокое содержание коллоидных частиц. Несмотря на то что большая удельная поверхность предполагает преимущество в виде повышенной прочности в интервале средних температур, она же является недостатком ввиду чувствительности к примесям, которая может вызвать флокуляцию суспензии. Известно, что примеси, входящие в состав тонкомолотых компонентов матрицы, влияют на диспергирующие системы. Это распространяется и на ионы Ca^{2+} , образующиеся из цемента. Под влиянием процессов гидратации цемента и взаимодействия между дефлокулянт и ультрадисперсными компонентами вязкость матрицы с течением времени будет меняться вплоть до потери текучести. Протекающие при этом реакции носят сложный характер и по-прежнему являются предметом исследований, направленных на более глубокое понимание механизмов взаимодействия в коллоидных суспензиях. С позиции практического опыта можно утверждать, что диспергирующие глиноземы марок ADS и ADW,

предназначенные для производства бетонов исключительно из глинозема, а также M-ADS и M-ADW для бетонов с микрокремнеземом позволяют добиться высокой текучести и корректировать скорость твердения бетона.

Влияние ультрадисперсных частиц на термомеханические свойства

Прочность бетона при высоких температурах ассоциируется главным образом с образованием гексаалюмината кальция (CA_6) из глинозема и цемента или формированием муллита из микрокремнезема и глинозема в матрице. Наличие и количество жидкой фазы в системе также является важным фактором с точки зрения термомеханической стабильности при заданной температуре.

Глиноземистые бетоны с добавкой микрокремнезема характеризуются диаграммой состояния $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Мюре установил, что муллитообразование начинается с появления временного расплава. Как следует из рис. 9, образование расплава приводит к существенному снижению предела прочности при изгибе УНЦ бетонов при 1300 °С. С повышением температуры и образованием муллита прочность при изгибе в горячем состоянии снова увеличивается. В бетонах с оптимизированным составом матрицы, отличающимся высоким содержанием микрокремнезема и низким CaO (УНЦ), большая часть расплава расходуется в процессе муллитообразования и более не оказывает отрицательного влияния на высокотемпературные свойства. Однако, согласно [14], выше 1500 °С образование муллита не подтвердилось, что привело к снижению прочности при изгибе бетона в горячем состоянии в результате накопления расплава даже при низком содержании CaO .

О влиянии добавки SiO_2 на свойства высокоглиноземистых бетонов сообщается в работе Кришбаума с соавторами [15].

Высокотемпературная прочность бетонов на цементных вяжущих в отсутствие микрокремнезема объясняется в основном образованием алюминатов кальция. Выше 1000 °С из моноалюмината кальция (CA) и глинозема формируется диалюминат кальция (CA_2). Реакция продолжается при температуре выше 1300 °С из-за стремления системы к термодинамическому равновесию с образованием CA_6 из CA_2 и Al_2O_3 [16]. Выход CA_6 определяется содержанием глинозема. В случае использования кальциево-алюминатного цемента с 70 % Al_2O_3 содержание глинозема в матрице должно быть в 2,5 раза больше, чем цемента для полного перехода CaO в CA_6 . В бетонах на основе химически чистых сырьевых компонентов образование CA_6 происходит за счет твердофазного взаимодействия с формированием прочного кристаллического сростка между ча-

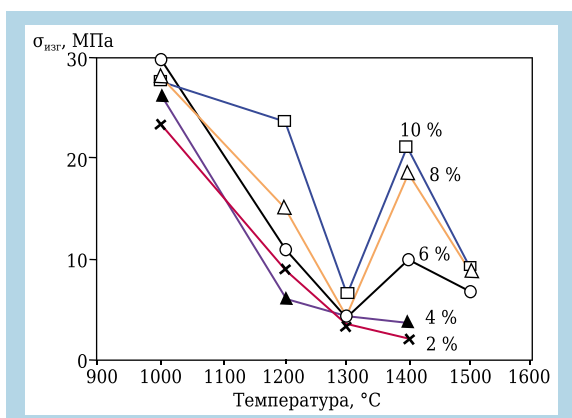


Рис. 9. Влияние содержания микрокремнезема (указано на кривых) в бетоне на основе табулярного глинозема на предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ в горячем состоянии. Содержание цемента в бетоне 1,5 % [14]

Таблица 3. Составы испытываемых шпинелесодержащих и шпинелеобразующих бетонов для сталеразливочных ковшей

Исходный материал	Тип бетона			
	ШС	ШО	ШС-ШО	ШС-ШО-БЦ
Состав, %:				
табулярный глинозем Т60/Т64	50	75	50	55
глинозем	20	16,5	25	30
шпинель AR 78	25	–	20	10
цемент СА-14 М	5	3	2,5	–
Альфабонд 300	–	–	–	3
периклаз (<90 мкм)	–	5	1,95	2,5
микрокремнезем	–	0,5	0,5	0,5
Массовая доля, %:				
MgO	5,5	5	6,3	4,5
H ₂ O	5,0	5,5	5,0	5,3

стицами [17]. Это наблюдение относится также к шпинелесодержащим бетонам, часто применяемым в сталеразливочных ковшах.

Для оценки количества жидкой фазы можно воспользоваться диаграммой состояния CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. А. Буром при изучении шпинелесодержащих бетонов установлено существенное влияние SiO₂ в матрице на формирование жидкой фазы. Так, температура начала образования жидкой фазы в бетоне без SiO₂ выше 1820 °С и снижается до 1400 °С в присутствии SiO₂ [19]. В табл. 3 представлены составы испытываемых бетонов, отличающиеся компонентным составом матрицы: шпинелесодержащий низкоцементный бетон (ШС), шпинелеобразующий ультранизкоцементный бетон (ШО), шпинелесодержащий ультранизкоцементный бетон с добавкой MgO (ШС–ШО), шпинелесодержащий бесцементный бетон с добавкой MgO (ШС–ШО–БС).

Во всех составах, за исключением одного (ШС) на основе предварительно синтезированной шпинели, использовали 0,5 % микрокремнезема для подавления нежелательной гидратации MgO и избыточного расширения при синтезировании шпинели. Результаты определений предела прочности при изгибе при 1500 °С подтвердили отрицательное влияние микрокремнезема. Так, предел прочности при изгибе в горячем состоянии составил 23 МПа для шпинелесодержащего бетона, в то время как ни один из бетонов с микрокремнеземом не обладает достаточно высокими показателями прочности при 1500 °С (рис. 10). Согласно [17] в присутствии жидкой фазы СА₆ образуется в виде мелких кристаллов, внедренных в стеклофазу. Такая структура не обеспечивает высоких термомеханических свойств бетонов данного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из задач при разработке бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками является получение стабильных технологических характеристик и требуемой текучести при низкой водопотребности. Выполнение этих условий гарантирует легкое проникновение бетона

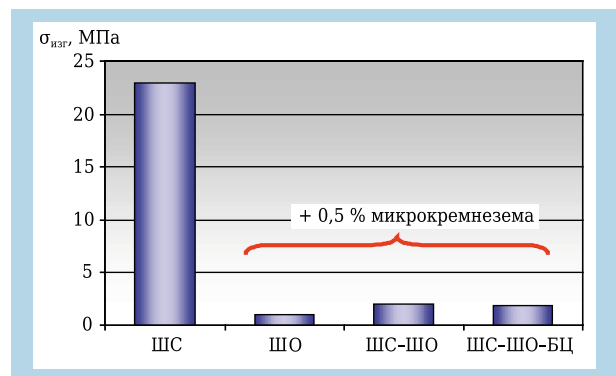


Рис. 10. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ при 1500 °С шпинелесодержащих и шпинелеобразующих бетонов

даже через небольшие зазоры, хорошую укладку при изготовлении футеровки с применением шаблона, в том числе со сложной геометрией, а также возможность перекачивать бетоны на большие дистанции. Добавка заданного количества воды при выполнении футеровки обеспечивает воспроизводимость физико-химических показателей, заложенных производителем бетона на этапе разработки.

Для создания матрицы бетона с минимальной вязкостью при высокой концентрации твердой фазы следует учесть множество факторов.

- Широкое распределение по размерам частиц тонкодисперсных компонентов матрицы помогает оптимизировать плотность упаковки и, как следствие, увеличить концентрацию твердой фазы при низкой водопотребности суспензии. Разнообразие специализированных глиноземов позволяет очень точно подобрать гранулометрический состав матрицы бетона.

- Важное место в технологии бетонов принадлежит добавкам, препятствующим агрегации частиц суспензии. Диспергирующие глиноземы серий ADS и ADW или M-ADS и M-ADW эффективно диспергируют частицы при высокой концентрации твердой фазы, а также позволяют корректировать процессы гидратации цемента.

Добиться хорошей текучести бетонов с низким и ультранизким содержанием цемента мож-

но как с добавкой микрокремнезема, так и без нее. Однако физические свойства бетонов сильно различаются в зависимости от присутствия в матрице SiO_2 . При сравнительно низких температурах бетоны с микрокремнеземом характеризуются достаточными термомеханическими свойствами. Разработка таких бетонов требует четкого представления о взаимодействии компонентов матрицы (цемента, кремнезема, глинозема), чтобы соблюсти условия образования муллитовой фазы. Вариации и неточности в составе матрицы могут привести к избытку жидкой фазы, что выразится в низких показателях термомеханических свойств.

Библиографический список

1. Informationsblatt Wirkmechanismen von Verflüssigungs- und Dispergiermitteln in keramischen Massen / Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG.
2. **Justnes, H.** Viscosity of Cement Slurries as a Function of Solids Content / *H. Justnes, H. Vikan* // Annual Transactions of the Nordic Rheology Society. — 2005. — Vol. 13. — P. 75–82.
3. **Ferraris, C. F.** Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete. State of the Art Report / *C. F. Ferraris* // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. — 1999. — Vol. 104.
4. **Hill, A.** Understanding the Links between Rheology and Particle Parameters / *A. Hill, S. Carrington* // www.americanlaboratory.com — 2006.
5. **Seyerl von J.** Chemical Additives for Castables / *J. von Seyerl* // UNITECR 2011, Kyoto, Japan. — 1-D-11.
6. **Clavaud, B.** 15 Years of Low Cement Castables in Steelmaking / *B. Clavaud, J. P. Kiehl, R. D. Schmidt-Whitley* // First International Conference on Refractories, Tokyo, Japan. — 1983. — P. 589–606.
7. **Kriechbaum, G.** The Matrix Advantage System, a new approach to low moisture LC selfleveling alumina and alumina spinel castables / *G. Kriechbaum, I. Stinnessen, V. Gnauck, J. O. Laurich* [et al.] // 39. International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany. — 1996. — P. 211–218.
8. **McConnell, R. W.** Responding to the refractory industry's need for fully ground matrix aluminas / *R. W. McConnell, A. Fullington* // UNITECR 2001, Cancun, Mexico. — P. 768–780.
9. **Kockekey-Lorenz, R.** Aluminas for Easy to Use High Performance Castables / *R. Kockekey-Lorenz, D. Schmidtmeier, A. Buhr* [et al.] // 53 International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany. — 2009. — P. 86–88.
10. **Kockekey-Lorenz, R.** Review of matrix aluminas for refractory formulations / *R. Kockekey-Lorenz, A. Buhr* [et al.] // UNITECR 2011, Kyoto, Japan.
11. **Myhre, B.** The effect of particle-size distribution on flow of refractory castables / *B. Myhre* // 30th Annual symposium of the American ceramic society, St. Louis. — 1994.
12. **Eguchi, T.** Low-Cement-Bonded Castable Refractories / *T. Eguchi* [et al.] // Taikabutsu Overseas. — 1989. — Vol. 9, № 1. — P. 10–25.
13. Zeta Potential. Technical article / Ceram Research Ltd. // www.azom.com. — 2001.
14. **Myhre, B.** Hot Strength and Bond-Phase Reactions in Low and Ultralow-cement castables / *B. Myhre* // UNITECR 1993, Sao Paulo, Brazil. — P. 583–594.
15. **Kriechbaum, G.** The Influence of SiO_2 and Spinel on the hot Properties of High Alumina Low Cement Castables / *G. Kriechbaum, V. Gnauck, G. Routschka* // 37 International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany. — 1994. — P. 150–159.
16. **Kopanda, J. E.** Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements / *J. E. Kopanda, G. MacZura* // Alumina Chemicals Handbook. — 1990. — P. 171–183.
17. **Braulio, M. A. L.** Microsilica effects on cement bonded alumina-magnesia refractory castables / *M. A. L. Braulio, L. R. M. Bittencourt, J. Porier, V. C. Pandolfelli* // Journal of the Technical Association of Refractories, Japan. — 2008. — Vol. 28, № 3. — P. 180–184.
18. **Buhr, A.** Tonerreiche Feuerfestbetone für den Einsatz in der Stahlindustrie (High Alumina Refractory Castables for Use in the Steel Industry) / *A. Buhr* // Stahl und Eisen. — 1996. — Vol. 116, № 9. — P. 59–66.
19. **Schnabel, M.** Spinel: in-situ versus preformed-clearingthemyth / *M. Schnabel, A. Buhr, R. Exenberger, C. Rampitsch* // Refractories World Forum. — 2010. — Vol. 2. — P. 87–93. ■

Получено 06.03.17

© М. Шнабель, А. Бур, Д. Даттон, 2017 г.

Пер. — А. С. Куселёв

(«Кофермин Роштоффе ГмбХ и Ко. КГ»), 2017 г.



Д. т. н. **И. Д. Кашеев** (✉), к. т. н. **К. Г. Земляной**
 ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
 г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.764.26.002.33:621.365.22

ПРОИЗВОДСТВО ШПИНЕЛИ*

Описаны способы производства алюмомagneзиальной шпинели путем твердофазного синтеза с использованием технического глинозема и каустического магнезита. Предложено технический глинозем заменять на пыль, осаждающуюся в аспирационных системах вращающихся печей кальцинации гидроксида алюминия, что позволяет исключить стадию помола глинозема. Изложены способы синтеза шпинели в электродуговых печах плавкой шихты на блок и на слив. Изучены влияние соотношения MgO / Al_2O_3 в электроплавленном материале на его свойства, способы введения шихты в электродуговую печь при плавке на слив, особенности и свойства шпинельных материалов при последующем спекании сформованных изделий.

Ключевые слова: шпинель, твердофазный синтез, диаграмма состояния, плавка на блок, плавка на слив, электродуговые печи.

ВВЕДЕНИЕ

Шпинельные и шпинельсодержащие огнеупоры представляют широкую группу огнеупорных и абразивных материалов, минеральной основой которых является благородная шпинель состава $MgAl_2O_4$. Фазовая диаграмма $MgO - Al_2O_3$ служит теоретической основой получения и применения шпинельсодержащих материалов и изделий (рис. 1). В этой диаграмме шпинель $MgAl_2O_4$ является единственным двойным соединением с конгруэнтной температурой плавления $2135^\circ C$ при теоретическом составе 71,67 мас. % Al_2O_3 и 28,33 мас. % MgO . Кроме того, в этой системе существуют две эвтектики: при $2020^\circ C$ (55 мас. % $Al_2O_3 - 45$ мас. % MgO) и при $1925^\circ C$ (98 мас. % $Al_2O_3 - 2$ мас. % MgO).

Магнезиальная шпинель кристаллизуется в кубической системе, для которой характерна высокосимметричная координационная структура, элементарная ячейка содержит 32 атома кислорода, 16 атомов алюминия и 8 атомов магния. По расположению атомов Mg^{2+} и Al^{3+} шпинель относится к нормальному типу, ее структурная формула $Mg_{[4]}^{2+}Al_{[6]}^{3+}Al_{[6]}^{3+}O_4$. Вид симметрии: $m3m$, $3L44L36L29PC$. Федоровская группа: $Fd3m$. Следовательно, все атомы магния находятся в структуре в тетраэдрических позициях, а атомы алюминия — в октаэдрических.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).

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

К классу материалов со структурой шпинели относятся более 20 соединений, имеющих общую химическую формулу AB_2O_4 , где A — двухвалентный элемент (Mg , Fe , Mn , Zn и др.); B — трехвалентный металл (Al , Fe , Cr и др.). Характерной особенностью соединений данного класса является способность образовывать твердые растворы замещения, в которых некоторая доля одного или обоих катионов замещается другими элементами этого же класса без существенных изменений параметров кристаллической решетки. Соединения группы шпинели образуют широкий диапазон твердых растворов. При повышении температуры область существования твердых растворов со структурой шпинели увеличивается, например, для $MgAl_2O_4$ с направлением повышения содержания глинозема. Электронейтральность твердых растворов достигается за счет изменения числа вакансий катионов металлов и анионов кислорода в решетке.

Природные месторождения шпинели, пригодные для производства огнеупорных, керамических или абразивных материалов, отсут-

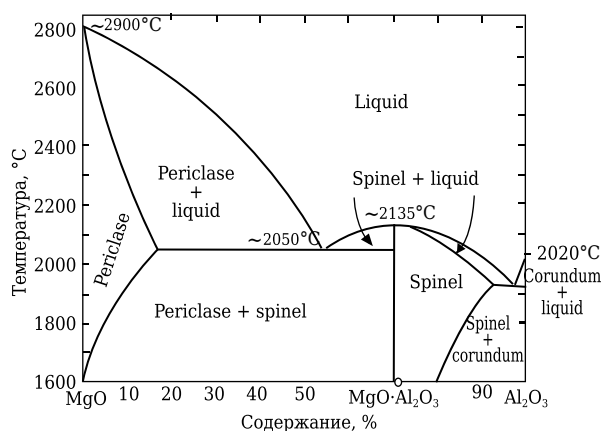


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $MgO-Al_2O_3$ [1]

ствуют. В небольших количествах шпинель встречается в местах взаимодействия магматических и осадочных пород в виде отдельных кристаллов, поэтому в промышленности шпинель получают синтезом из технических исходных материалов: глинозема и кальцинированного MgO. В промышленности шпинель и шпинельсодержащие материалы получают двумя способами: спеканием и плавлением смеси MgO и Al₂O₃, составы и содержание основных компонентов сырьевых материалов приведены в табл. 1 [1].

Таблица 1. Характеристика типичных шпинельных материалов

Показатели	Спеченная шпинель			Плав- ляемая шпинель
Массовая доля, %:				
Al ₂ O ₃	64–70	75–77	89–90	68–70
MgO	29–35	22–24	9–10	21–29
CaO	<0,4	0,2–0,5	<0,25	0,2–1,0
Fe ₂ O ₃	0,1–1,0	0,15	<0,1	0,2–0,7
SiO ₂	<0,15	0,1–0,15	<0,1	0,2–0,7
Na ₂ O + K ₂ O	0,1–0,2	–	<0,17	0,1–0,7
Насыпная плот- ность зерен, г/см ³	3,1–3,27	3,25–3,3	3,3	3,4–3,5
Открытая пори- стость, %	1,3–5,5	1,5–2,0	2,0	0–1,0
Размер кристаллов, мкм	25–40	70	70	1200–4000
Основная мине- ральная фаза	Шпинель, Шпинель периклаз	Шпинель	Шпинель, Шпинель, корунд	Шпинель, периклаз

СИНТЕЗ ШПИНЕЛИ СПЕКАНИЕМ

Преимущество получение шпинели путем спекания заключается в непрерывности процесса синтеза из исходных сырьевых материалов при постоянных параметрах работы теплового агрегата, что позволяет получать стабильный по составу и свойствам материал. В данном случае шпинель получается в результате взаимной диффузии ионов Mg²⁺ и Al³⁺ в соответствии со схемой Вагнера по реакции MgO + Al₂O₃ → MgAl₂O₄. Изменение соотношения между оксидами MgO и Al₂O₃ приводит к нарушению стехиометрии шпинели. Выше 1000 °C состав шпинели меняется: она обогащается избытком Al₂O₃, в результате чего ее стехиометрия нарушается. В этом случае твердым раствором является шпинель MgAl₂O₄, а растворенным компонентом — избыточный Al₂O₃, который растворяется во много раз больше, чем MgO. Избыток катионов Al³⁺ располагается не только в «своих» октаэдрических позициях, но и в тетраэдрических.

Полнота образования шпинели при твердофазном синтезе зависит от активности реагирующих компонентов. Целесообразно использовать MgO в активной форме (например, каустический магнетит). Образование шпинели из γ-Al₂O₃ и периклаза идет с уменьшением объема шпинели на 2,7 %, а из α-Al₂O₃ и периклаза — с увеличением объема на 6,8 %. Синтез шпинели в твердой фазе в смеси MgO

и γ-Al₂O₃ начинается при 700 °C, а в смеси MgO и α-Al₂O₃ при 920 °C. Поэтому в качестве глиноземистой составляющей рекомендуется использовать γ-Al₂O₃. Полнота синтеза шпинелеобразования зависит также от размера реагирующих частиц. Увеличение размера зерен α-Al₂O₃, так же как и γ-Al₂O₃, от 2–5 до 90 мкм резко снижает выход шпинели, а максимальный размер зерен до 200 мкм не обеспечивает полного шпинелеобразования даже при 1600 °C, причем увеличение размера зерен Al₂O₃ сильнее замедляет синтез шпинели, чем увеличение размера зерен MgO [8].

Учитывая специфическое сферолитовое строение зерен технического глинозема, введение его даже в незначительных количествах (15–20 %) резко увеличивает пористость как свежеформованного, так и обожженного изделия, уменьшает их прочность и значительно замедляет шпинелеобразование и спекание. Поэтому технический (металлургический) глинозем для использования в качестве сырья при твердофазном синтезе шпинели необходимо полностью подвергать тонкому помолу. Для более полного синтеза и спекания брикета и изделий совместному тонкому помолу подвергают все исходные компоненты, так как высокая степень дисперсности твердой фазы увеличивает скорость процесса твердофазного синтеза. В связи с этим рекомендуется измельчение технического глинозема и периклаза проводить в мельницах (трубных или вибрационных) до остатка на сите с размером ячейки 0,06 мм не более 0,5 мас. %, что обеспечивает получение 85–95 % зерен размерами менее 10 мкм. В этом случае синтез шпинели идет весьма интенсивно при 1300–1500 °C и протекает на поверхности зерен корунда с появлением реакционных оболочек, которые по мере хода реакции утолщаются вплоть до полного превращения зерен глинозема в шпинель с увеличением их исходного объема [2]. Как процесс образования шпинели, так и процесс ее спекания ускоряются путем введения минерализующих (спекающих) добавок. Минерализующим действием обладают добавки до 2 мас. % B₂O₃, до 3 мас. % B₄C, до 1,3 мас. % BeO и др. Лучшим минерализатором, ускоряющим образование шпинели, является борный ангидрид, при добавке которого уже при 1300 °C синтез шпинели происходит на 90 %. Однако наиболее эффективной добавкой является TiO₂ в количестве до 0,5 мас. %.

С учетом вышеизложенного принципиальная схема производства шпинели методом твердофазного синтеза включает следующие основные технологические операции [2]: тонкое измельчение исходных компонентов; смешение измельченных материалов с одновременным введением временной технологической связки; прессование брикета из готовой шихты; обжиг брикета. Изготовление брикета усложняет технологию, которая связана с большой усадкой брикета, равной 20–24 %, при синтезе шпинели. При обжиге

такого брикета при 1650–1750 °С его пористость находится в интервале от 0,9 до 2,5–4 % при кажущейся плотности от 3,28–3,30 до 3,43 г/см³ и пределе прочности при сжатии 180–240 МПа. Брикет готовят из тонкомолотой смеси, содержащей не более 20 % фракции крупнее 0,063 мм и увлажненной до 5–6 % раствором временного технологического связующего (например, ЛСТ концентратом до 40–50 % на сухой остаток). Брикет прессуют под давлением 60–70 МПа и обжигают при 1650 °С с выдержкой при конечной температуре примерно 8 ч.

С технико-экономической точки зрения процесс тонкого измельчения является нерациональным. Поэтому было предложено [3] заменить его на активные продукты, образующиеся при получении периклазового порошка (каустический магнезит) и пыль из системы аспирации при обжиге гидрата глинозема. Оба продукта осаждаются в системах аспирации вращающихся печей в процессе обжига магнезита и гидроксида алюминия. По химическому составу каустический магнезит представляет MgO (до 91 мас. %) с небольшим количеством CaO (до 1,5 мас. %) и полуторных оксидов (Al₂O₃ до 0,5 мас. %, Fe₂O₃ до 1,5 мас. %); Δ*m*_{прк} не превышает 5 мас. %. Фазовый состав каустического магнезита представлен периклазом (рис. 2). Другие фазы присутствуют, но их количество мало и соизмеримо с разрешающей способностью рентгенофазового анализа, в сумме они составляют не более 5 мас. %. Зерновой состав каустического магнезита, мас. %: фракции крупнее 0,063 мм 0,5–0,8, 20–50 мкм около 70 (рис. 3).

Тонкодисперсный продукт пылеуноса печей кальцинации глинозема имеет следующий химический состав, мас. %: Al₂O₃ 94,4, SiO₂ <0,13, Fe₂O₃ < 0,1, R₂O < 1,0. Тонкодисперсная глиноземистая пыль состоит из частиц размерами менее 0,063 мм при содержании частиц менее 8 мкм 68 %. Истинная плотность глинозема колеблется в пределах 3,61–3,9 г/см³, огнеупорность превышает 1770 °С, Δ*m*_{прк} менее 3 %. Рентгенограмма пылевидного глинозема (рис. 4) показывает, что фазовый состав материала представлен γ-Al₂O₃ (15–20 %) и α-Al₂O₃ (80–85 %). Обнаружено также некоторое количество гидрата глинозема в форме бёмита.

Составы шихт приведены в табл. 2. Исходные компоненты перемешивали в шаровой мельнице в течение 1 ч при соотношении материал / шары, равном 1 : 2. Брикетам диаметром и высотой 20 мм прессовали из шихты под давлением 400 МПа и обжигали при 1650 °С с выдержкой при конечной температуре 1 ч. Влияние соотношения MgO / Al₂O₃ (для шихт 1–4 соответственно равно 0,1, 0,28, 0,5 и 0,75, см. табл. 2) на предел прочности при сжатии обожженных брикетов показано на рис. 5. Из каждой шихты получены материалы открытой пористостью 1,2–8,4 % и кажущейся плотностью более 3,5 г/см³.

Для понимания полученных результатов и их интерпретирования следует принять во внимание два противодействующих процесса: процесс спекания, главным образом Al₂O₃, сопровождающийся уплотнением с усадкой, и процесс шпинелеобразования, сопровождающийся расширением (разрыхлением). Усадка брикета из

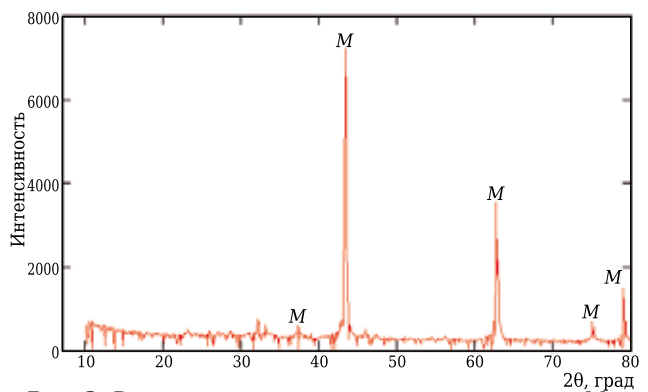


Рис. 2. Рентгенограмма каустического магнезита: М — MgO

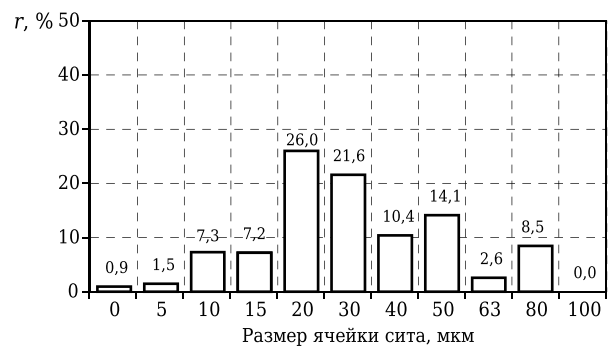


Рис. 3. Зерновой состав каустического магнезита; *r* — частные остатки на ситах

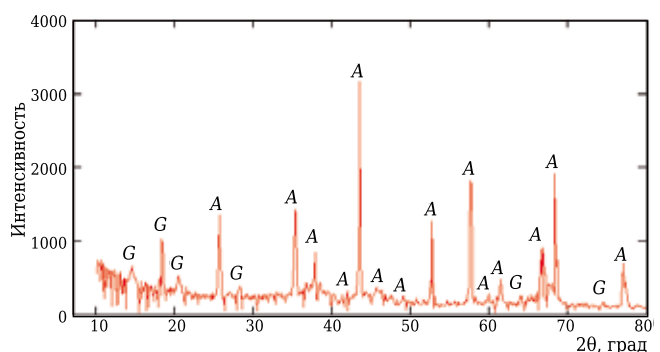


Рис. 4. Рентгенограмма пыли глинозема: А — α-Al₂O₃; G — γ-Al₂O₃

Таблица 2. Составы шихт

Состав	Содержание, мас. %	
	каустический магнезит	глиноземистая пыль
1	10	90
2	22	78
3	34	66
4	43	57

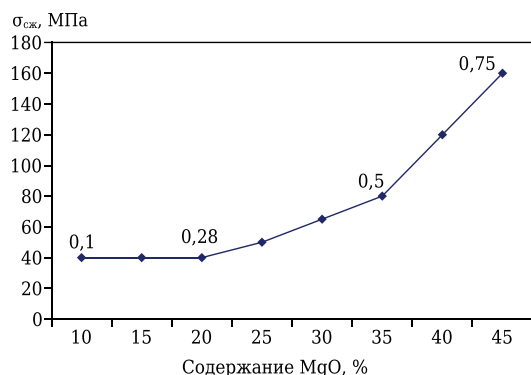


Рис. 5. Влияние соотношения MgO/Al_2O_3 (указано на кривой) на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ обожженных брикетов

смеси MgO и Al_2O_3 контролируется при $1200\text{ }^{\circ}C$ преимущественно спеканием высокоглиноземистых частиц Al_2O_3 , при $1600\text{ }^{\circ}C$ — дисперсным составом MgO . Шпинелеобразование является гетерогенной реакцией, которая протекает как на поверхности раздела фаз $MgO - MgAl_2O_4$, так и на поверхности раздела фаз $Al_2O_3 - MgAl_2O_4$. Два фактора играют важную роль в формировании окончательной микроструктуры смесей. Первый фактор — относительно низкая растворимость на границе раздела $MgO -$ шпинель в сравнении с растворимостью на границе раздела $Al_2O_3 -$ шпинель. Второй фактор — различие ТКЛР MgO -шпинели и Al_2O_3 -шпинели.

ПРОИЗВОДСТВО ПЛАВЛЕННОЙ ШПИНЕЛИ

Синтез шпинели путем плавки шихты в электродуговых печах осуществляют по двум вариантам: на блок и на слив.

Плавка шпинели на блок реализуется по схеме плавки MgO в электродуговых печах. Плавление блока ведут постепенно, медленно поднимая электроды из печи (расплава) по мере расплавления материала. Печи для плавки на блок не футеруют, так как футеровкой служит слой непроплавленной шихты («осыпь»), который всегда остается между корпусом печи и расплавом. Для создания гарнисажа кожух оборудуют системой водяного или воздушного охлаждения. Толщина слоя гарнисажа поддерживается обычно $200\text{--}300\text{ мм}$. Наплавленные шпинельные блоки неоднородны по плотности, макро- и микроструктуре. Эта неоднородность обусловлена зональным строением, связанным с различной степенью расплавления материала, условиями кристаллизации в различных участках блока, миграцией оксидов примесей по градиенту температур в процессе формирования блока и другими факторами. Размеры зон могут меняться в зависимости от режимов плавки, но в общем характер зональности не меняется. Визуально выделяются внутренняя и внешняя части блока, которые условно подразделяются на подзоны.

«Осыпь» («недоплав») представляет собой рыхлый наружный слой, покрывающий поверхности блока и состоящий из неспеченного исходного материала. Внутренняя часть блока является полностью проплавленной, и ее отделение от полупроплавленной корки и осыпи представляет определенную сложность. Попадание непроплавленной шихты в плавный порошок снижает качество готовой продукции. Выход годного порошка плавной шпинели составляет $50\text{--}55\%$ от массы блока. Получение однородного по качеству плавного шпинельного материала возможно лишь при условии тщательной сортировки при разделке блока. Химический состав плавной шпинели, полученной плавкой на блок, на предприятии А, мас. %: Al_2O_3 $61\text{--}63$, MgO $30\text{--}33$, CaO до 2, SiO_2 до 4, Fe_2O_3 до 0,5, C до 0,5. Истинная плотность плавной шпинели $3,68\text{ г/см}^3$.

Плавка шпинели на слив получила наибольшее распространение в практике про-изводства по технико-экономическим соображениям: выход годного продукта достигает практически 100% от массы шихты, отсутствуют корка и осыпь при переработке блока и др. [2]. Плавку шпинели в этом случае ведут двумя способами. По первому способу исходные компоненты шихты — периклазовый порошок и технический глинозем тщательно смешивают в смесителе и подают в приемный бункер дуговой печи, из которого с помощью дозатора шихта поступает в зону плавки печи. Для предотвращения пылеуноса шихту гранулируют или брикетируют. После расплавления шихты расплав сливают в V-образную изложницу, на стенки которой предварительно трамбованием наносят слой шпинели толщиной $200\text{--}250\text{ мм}$. Из такой изложницы охлажденная отливка легко извлекается для последующей переработки. При сливе расплава электропечь наклоняют относительно шарнирных опор, расположенных вблизи летки, чем достигается минимальное отклонение струи расплава в процессе слива. Масса слитка $4,0\text{--}5,0\text{ т}$. Угол наклона печи должен быть таким, чтобы гарантировать сохранение определенного объема расплава для последующего запуска печи. Расход электроэнергии на плавку составляет от 5500 до 6500 кВт/т .

По второму способу исходные компоненты предварительно не смешивают, а подают в печь на плавку отдельно [4]. Первоначально плавят более тугоплавкий компонент (периклазовый порошок), после чего подают менее тугоплавкий (технический глинозем). При таком способе получения расплава технический глинозем, имеющий температуру плавления около $2000\text{ }^{\circ}C$, поступает в периклазовый расплав с температурой выше $2800\text{ }^{\circ}C$. Температура перегрева расплава Al_2O_3 , поступающего в зону плавления MgO , выше $600\text{ }^{\circ}C$. Рост температуры выше $T_{пл}$

вызывает изменение свойств расплавленного Al_2O_3 , и прежде всего вязкости, плотности, молярного объема и др. Если при температуре плавления вязкость расплава корунда равна примерно 0,4, а при 2200 °C 0,25 Па·с, то при 2350 °C, т. е. при перегреве расплава над линией ликвидуса примерно на 300 °C, она близка к нулю (~0,005 Па·с). Плотность расплава, содержащего 60 % Al_2O_3 и 40 % MgO , в интервале 2100–2350 °C составляет примерно 2,8 г/см³, что на 26 % меньше плотности в твердом состоянии. Низкая вязкость расплава Al_2O_3 способствует полному протеканию реакции шпинелеобразования в ванне печи.

Второй способ значительно проще в аппаратурном оформлении, но требует высокой технологической дисциплины: тщательного соблюдения и выдерживания технологии плавки, контроль которой ведут по току и расходу электроэнергии на плавку. После гомогенизации расплава его сливают в изложницу не полностью. В печи должно оставаться от 1000 до 4000 кг расплава («болото»), количество которого определяется методом замера глубины «болота» в печи. Изложницу с расплавом охлаждают не менее 5 ч, после чего слиток извлекают и укладывают на специально оборудованную площадку. Слитки охлаждаются до температуры не выше 100 °C в течение 1–1,5 сут. При охлаждении слитки часто разрушают до кусков размерами более 500 мм, которые затем дробятся до кусков размерами не более 350 мм.

Плавленный алюмомагнийевый материал, полученный по второму способу с использованием каустического магнезита (35 %) и технического глинозема (65 %) по ГОСТ 6412, имеет следующие свойства: истинная плотность 3,57–3,58 г/см³, кажущаяся плотность 3,4 г/см³, открытая пористость 3,1–4,0 %. Фазовый состав материала представлен шпинелью MgAl_2O_4 — основа, периклазом MgO (4–5 %), корундом (~2 %), силикатами (2–3 %). Основная масса плавленного материала представлена шпинелью первой генерации (70–95 %), а содержание шпинели второй генерации составляет от 5 до 20 %. Средний химический состав плавленного материала (знаменатель) и предельные колебания содержания оксидов и $\Delta m_{\text{прк}}$ (числитель) приведены ниже:

Оксид.....	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$
Массовая						
доля, %....	30,20–40,70	56,30–67,50	0,46–1,23	0,48–1,22	0,53–1,18	0,03–0,30
	34,68	58,78	0,77	0,70	0,71	0,16

Типичный состав плавленной шпинели, полученной на комбинате «Магнезит», мас. %: MgO 30,6, Al_2O_3 66,8, SiO_2 0,62, Fe_2O_3 0,82, R_2O 0,20; $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,2 [9], т. е. весьма близок к стехиометрическому составу, но не является равновесным вследствие высоких скоростей охлаждения и градиента температур и выделения теплоты кристаллизации.

В некоторых случаях шпинель получают с использованием бокситов. Практика показала, что такие материалы имеют высокую скорость деформации по сравнению со шпинелью на основе чистых оксидов. Большая скорость деформации определяется высоким уровнем содержания стеклофазы, образовавшейся при плавлении в боксите примесей (SiO_2 , TiO_2 , R_2O , Fe_2O_3). Поэтому такая шпинель может быть использована в зонах, в которых отсутствует сильное коррозионное и эрозионное воздействие расплава, а жидкая фаза в изделиях не препятствует эффективной работе.

Плавка шпинели в режиме сопротивления сопровождается взаимодействием высокотемпературного расплава с углеродом графитовых электродов. При большом содержании примесей ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 2\%$) оксид железа может быть восстановлен углеродом электродов. В восстановительных условиях при 1950–2100 °C возможно образование сравнительно неустойчивых оксикарбидов алюминия, например Al_2C_3 , Al_2OC и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$.

После охлаждения слитки шпинели подвергают дроблению, измельчению, классификации и помолу для получения порошков требуемого зернового состава.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОЙ ШПИНЕЛИ

Электродуговая плавка на слив шпинельных материалов с последовательной подачей компонентов шихты в печь обуславливает получение плавленного материала, отличающегося от аналогичного, полученного плавкой на блок. Значительный перегрев Al_2O_3 влияет на катионное распределение в шпинельном твердом растворе. Энергетическая неравноценность положения катиона алюминия в тетраэдрических и октаэдрических пустотах предопределяет в дальнейшем вероятность ухода его в первую очередь из тетраэдрических пустот при повторном нагревании.

Шихты с различным соотношением $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ плавляли способом, изложенным в статье [5]. Пробы исходного материала дробили и измельчали до фракции мельче 3 мм и рассеивали на отдельные фракции. Из плавленных порошков под давлением 200 МПа формовали лабораторные образцы диаметром и высотой 40 мм и обжигали их в промышленной туннельной печи при 1650 °C. Характеристика образцов приведена в табл. 3. Рост образцов зависит от соотношения $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ в плавленном материале. Чем больше отклоняется состав плавленного материала от стехиометрического, при котором $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ равно 0,39, тем больше наблюдается изменение размеров образцов в обжиге. В диапазоне изменения $\text{MgO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ от 0,38 до 0,48 образцы обладают минимальными значениями линейного роста или усадки, т. е. являются условно термостабильными. Предел прочности при сжатии образцов после обжига снижается от 52,0–60,1 до

18,6–20,1 МПа. Подобное разрыхление и снижение прочности образцов наблюдается у промышленных изделий, изготавливаемых с использованием плавного алюмомагниевого и спеченного периклазового порошков. Процесс разрыхления не заканчивается после однократного обжига и в дальнейшем продолжается в службе.

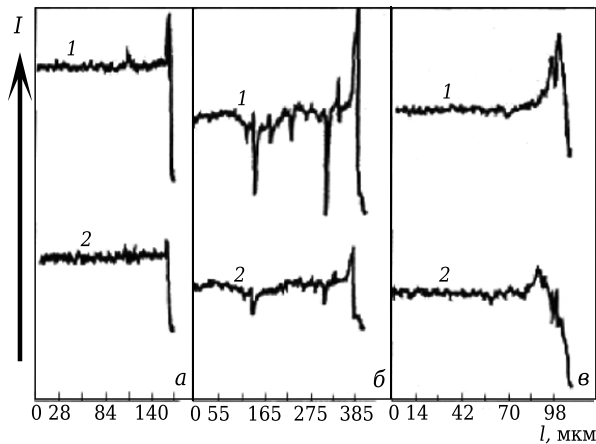


Рис. 6. Кривые интенсивности рентгеновского излучения I распределения элементов Al (1) и Mg (2) по сечению кристаллов плавной шпинели, полученной на предприятиях А (а, б) и Б (в): а — после термообработки при 1300 °С; б, в — исходной шпинели; l — расстояние сканирования луча по поверхности сечения образца

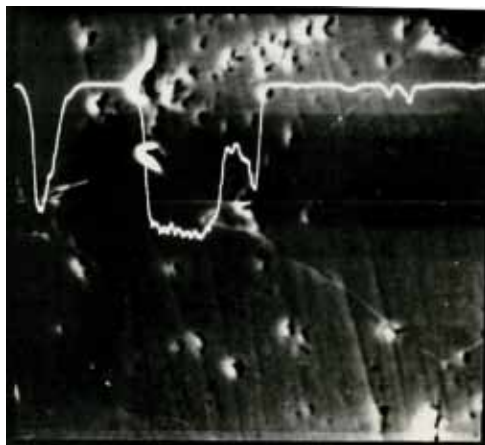


Рис. 7. Микрофотография поверхности зерен шпинели во вторичных электронах и кривая распределения катионов алюминия по сечению зерна. $\times 400$

Таблица 3. Характеристика образцов

Номер состава	MgO/Al ₂ O ₃ в порошке	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Дополнительная линейная усадка, %
1	0,19	26,0	18,6	+1,20
2	0,28	26,9	12,3	+1,60
3	0,38	21,7	38,5	+0,28
4	0,40	20,0	58,4	-0,34
5	0,42	20,4	52,0	-0,16
6	0,45	19,6	60,1	-1,10
7	0,48	20,2	52,2	-0,30
8	0,53	26,2	19,3	+1,22
9	0,57	25,8	20,1	+1,50

Для установления причин роста шпинели из некоторых составов были изготовлены образцы для исследования на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе «Camebax». На шлифованную поверхность образцов шпинели напыляли слой меди толщиной 10–15 нм. Поверхность сканировали электронным лучом под напряжением 25 кВ. Диаметр и глубина сканирования электронного луча 1,5–2,0 мкм. Снимали интенсивности распределения основных элементов — алюминия, магния и примесей: кремния, кальция, железа, хрома, а также их распределение по сечению зерен во вторичных отраженных электронах. Установлено, что в процессе распада твердого раствора на поверхности кристаллов шпинели формируется слой с повышенной концентрацией алюминия (рис. 6). Результаты анализа шпинели, полученной на предприятиях А и Б, практически идентичны, так как на обоих предприятиях алюмомагневую шихту плавят по технологии, изложенной выше. Термообработка плавного порошка в течение 2 ч при 1300 °С заметных изменений в распределении элементов Al и Mg по сечению кристалла шпинели не вносит (см. рис. 6, а).

Анализ электронно-микроскопических изображений поверхности шпинельных образцов по распределению алюминия во вторичных электронах (рис. 7) подтверждает результаты, показанные на рис. 6. Алюминий во всех случаях концентрируется по поверхности и границам кристаллов шпинели, и его содержание значительно выше, чем в объеме образца. При этом объемное распределение Al неравномерное. Наблюдаются хаотично распределенные зоны с повышенным содержанием Al, в отличие от равномерного распределения других элементов в пределах расположения своих фаз, например Mg (рис. 8). Именно распад твердого раствора шпинели с выделением Al на границе фаз и его окисление с последующим взаимодействием с MgO являются причиной интенсивного разрыхления и роста изделий, что согласуется с моделью катионного разупорядочения, несовместимой с моделью тетраэдрических вакансий.

Для нестехиометрической шпинели MgO· x Al₂O₃, где $x > 1,0$, баланс по катионам достигается при добавке Al₂O₃ в MgAl₂O₄, а вакансии при $3,4 \geq x \geq 1,0$ располагаются только в октаэдрической структуре шпинели, так как в тетраэдрической структуре все места заняты Mg²⁺ [10]. В распределении примесей наблюдаются особенности, состоящие в том, что жидкая фаза (ее примерный состав, мас. %: CaO 50–70, SiO₂ 20–40 и MgO 10–12) сосредоточена в основном между кристаллами периклаза. Ее состав находится в фазовом треугольнике 2CaO·SiO₂ – 3CaO·MgO·2SiO₂ – MgO и располагается в поле кристаллизации 2CaO·SiO₂ с температурой плавления примерно 2000 °С [6]. Минимальная

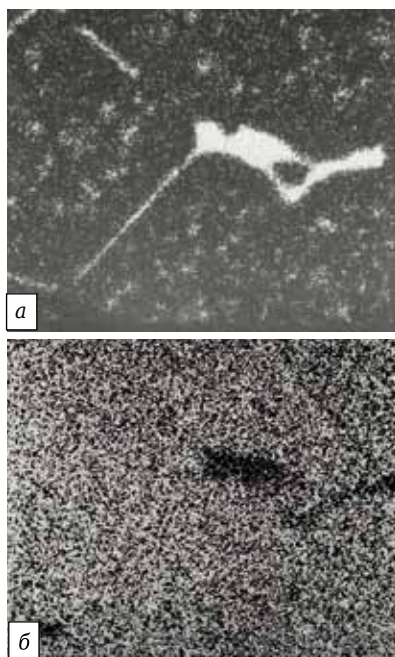


Рис. 8. Микрофотография поверхности кристаллов шпинели в характеристическом излучении Al (а) и Mg (б)

эвтектическая температура плавления в этом треугольнике составляет 1800 °С. Жидкая фаза, которая не содержит CaO, концентрируется между кристаллами шпинели и периклаза. Она содержит повышенное количество SiO₂ и соответствует магнезиально-силикатному составу.

Оксиды железа находятся в периклазе и шпинели второй генерации в виде твердого раствора. Среднее содержание оксидов железа в периклазе составляет 1,5 %. Шпинель второй ге-

нерации, как правило, мелкокристаллическая, содержит 3,0–3,5 % оксидов железа. Предпочтительная концентрация оксидов железа в шпинели объясняет ее положительную защитную роль в изделиях, работающих на контакте с металлом. Шпинель при охлаждении способна удерживать в твердом растворе до 50 % оксидов железа; выше этого количества они выделяются в виде гематита. Энергетически диффузия оксидов железа более предпочтительна в шпинель, чем в периклаз, и пока концентрация оксидов железа при данной температуре не достигнет насыщения, кристаллы периклаза остаются чистыми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При твердофазном синтезе алюмомагнезиальной шпинели с технико-экономических позиций целесообразно заменять в шихте технический глинозем на продукты кальцинации глинозема, осаждающиеся в системах аспирации вращающихся печей глиноземного производства. Высокодисперсные продукты с размерами частиц Al₂O₃ менее 10 мкм не требуют дополнительного измельчения, при этом температура синтеза шпинели снижается и возрастает полнота синтеза материала.

Электроплавленную шпинель с MgO / Al₂O₃ в пределах от 0,19 до 0,57 целесообразно получать в электродуговых печах методом плавки на слив при последовательной загрузке: первоначально плавится периклаз, а затем в печь подают глинозем.

Методами рентгеноструктурного микроанализа изучены распределение элементов по объему зерен шпинели, а также некоторые свойства образцов, изготовленных из плавящихся материалов и обожженных при 1650 °С.

Библиографический список

1. *Routschka, G.* Taschenbuch Feurfeste Werkstoffe / *G. Routschka* ; 1. Ausg. — Essen : Vulkan-Verl., 1996. — 378 S.
2. *Кащеев, И. Д.* Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
3. *Кащеев, И. Д.* Синтез шпинели из каустического магнезита и пыли производства глинозема / *И. Д. Кащеев, В. А. Каменских, К. Г. Земляной* [и др.] // Новые огнеупоры. — № 8. — 2003. — С. 17–21.
4. *Kashcheev, I. D.* Synthesis of Spinel from Caustic Magnesite and Alumina Dust / *I. D. Kashcheev, V. A. Kamenskikh, K. G. Zemlyanoi* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2003. — Vol. 44, № 5. — P. 301–305.
5. *Пат. 2090538 Российская Федерация, С 04 В 35/657.* Способ получения двухкомпонентных оксидных расплавов / *Дятлов В. Н., Зубов А. С., Писаров В. А., Фисенко Б. Л.* ; опубл. 20.09.97.
6. *Кащеев, И. Д.* Электроплавляемая алюмомагнезиевая шпинель / *И. Д. Кащеев, В. И. Семянников* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 9/10. — С. 20–23.
7. *Торопов, Н. А.* Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. В 3 вып. Вып. третий. Тройные силикатные системы / *Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин* [и др.]. — Л. : Наука, Ленингр. отд., 1972. — 448 с.
8. *Бюхель, Г.* Шпинельные алюмомагнезиевые материалы для стойких футеровок сталеразливочных ковшей / *Г. Бюхель, Д. Гириш, А. Бур* // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 117–123.
9. *Дегтярева, Э. В.* Магнезиально-силикатные и шпинельные огнеупоры / *Э. В. Дегтярева, И. С. Кайнарский.* — М. : Металлургия, 1977. — 168 с.
10. *Марясев, И. Г.* Влияние сырья на структуру плавленной алюмомагнезиальной шпинели / *И. Г. Марясев, В. Н. Коптелов, Ю. А. Дмитриенко* // Новые огнеупоры. — 2003. — № 11. — С. 44–48.
11. *Maryasev, I. G.* Effect of Precursor Raw Materials on the Structure of Fused Alumomagnesian Spinel / *I. G. Maryasev, V. N. Koptelov, Y. A. Dmitrienko* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2003. — Vol. 44, № 6. — P. 405–410.
12. *Sheldon, Robert I.* Kation disorder and vacancy distribution in nonstoichiometric magnesiumaluminum spinel, MgO·Al₂O₃ / *Robert I. Sheldon, Dimitri N. Argyrion, Allen C. Larson, Robert B. V. Dreele* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 82, № 2. — P. 3293–3298. ■

Получено 01.02.17

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2017 г.

К. т. н. В. П. Рева¹(✉), В. Ю. Ягофаров¹, А. Э. Филатенков¹,
Д. А. Гулевский¹, к. х. н. В. Г. Курявый², д. т. н. Ю. Н. Мансуров¹

¹ ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
г. Владивосток, Россия

² ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН»,
г. Владивосток, Россия

УДК 546.82'261:66.091

СИНТЕЗ КАРБИДА В РЕЗУЛЬТАТЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ТИТАНА СОВМЕСТНО С РАЗЛИЧНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Установлено, что структура модификаций углерода, полученных в результате пиролиза растительного сырья, и зольность природного графита являются лимитирующими факторами при реализации механохимического синтеза карбида титана в условиях вибрационной обработки. Показана перспективность использования природного графита, а также модификаций углерода с аморфной структурой, изготовленных из растительного сырья, для синтеза карбида титана с минимальным содержанием серы.

Ключевые слова: возобновляемое растительное сырье, механоактивация, механохимический синтез, карбид титана, углеродная композиция, зольность графита.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее применение при производстве композитных систем различного назначения находит карбид титана, используемый в технологиях как порошковой, так и традиционной металлургии [1, 2]. Одним из перспективных методов синтеза карбида титана является высокотемпературный механохимический синтез, позволяющий получать продукты с низким содержанием вредных примесей.

Химический состав синтезируемого карбида титана во многом зависит от чистоты применяемых модификаций углерода. Поиск эффективных заменителей традиционно применяемой сажи, содержащей повышенное количество серы, является востребованным направлением в механохимии карбидов [9–11]. Ранее была показана перспективность использования модификаций углерода из растительного сырья и природного графита для механохимического синтеза карбида титана с низким содержанием серы. Синтез карбида титана проводили на вариопланетарной мельнице «Pulverisette-4» фирмы «Fritsch», Германия [6, 11]. В настоящем исследовании синтез карбида титана осуществляли в энергонапряженной вибрационной мельнице, что позволило выявить новые аспекты механохимической технологии.

Цель работы — исследование лимитирующих факторов механохимического синтеза кар-

бида титана, реализуемого в условиях вибрационной обработки с применением модификаций углерода, полученных пиролизом из растительного сырья, а также сажи и природного графита.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных материалов использовали различные виды возобновляемого растительного сырья: мхи сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*) и сфагнум магелланикум (*Sphagnum magellanicum*), стебли бамии (*Abelmoschus esculentus*) сорта Зеленый бархат, побеги кукурузы сорта Катерина СВ, а также стружку ствольной части осины. Растительное сырье предварительно просеивали для удаления инородных включений, промывали в дистиллированной воде, затем сушили при 100–110 °С и измельчали в дезинтеграторе DESI-11, Эстония, до дисперсности 100–150 мкм. Модификации углерода с аморфной и аморфно-кристаллической структурой как компонент для синтеза карбида титана получали по пиролитической технологии при 950, 1150, 1300 и 1500 °С. Удельная поверхность (одноточечный метод БЭТ) модификаций углерода, синтезированных из растительного сырья, составляла от 100 до 220 м²/г. В качестве углеродсодержащего материала применяли также сажу марки ПМ-15 и природный графит различной зольности.

Титан использовали в виде порошка марки ПТЭС-2 дисперсностью 150–200 мкм и чистотой 99,8 %. Расчет компонентов для механохимического синтеза карбида титана осуществляли, исходя из стехиометрии TiC_{0,8}. Активацию исходных компонентов и механохимический синтез



В. П. Рева
E-mail: festurvp@mail.ru

карбида титана осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы [12], работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин⁻¹ и амплитуде 90 мм. В качестве мелющих тел применяли шары из стали ШХ15 диаметром 14 мм. Интенсивность измельчения (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) составляла 1:20.

О прохождении синтеза судили по скачкообразному повышению температуры в механореакторе, измеряемой на его внешней стенке с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1, после чего вибрационная обработка прекращалась (рис. 1). Влияние углеродных агентов на условия реализации механохимического синтеза карбида титана оценивали по длительности задержки механохимического синтеза — времени от начала механоактивации исходных компонентов до момента скачкообразного повышения температуры стенок механореактора. Фазовый состав модификаций углерода и синтезированных карбидов определяли с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «D8 Advance», Германия, в Cu K_α -излучении по стандартной методике. Распределение частиц по размерам устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» фирмы «Fritsch», Германия. Морфологию углеродсодержащего сырья изучали на электронном сканирующем микроскопе (SEM) высокого разрешения «Hitachi S5500», Япония. Удельную поверхность исследовали на анализаторе удельной поверхности серии «Сорбтометр-М», ЗАО «КАТАКОН» (г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции

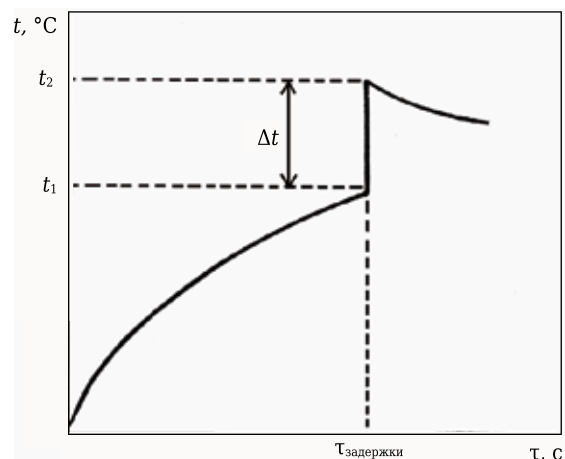


Рис. 1. Термограмма механохимического синтеза карбида титана

азота. Содержание серы и углерода в модификациях углерода и порошках карбидов определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 фирмы LECO, США.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены модификации углерода с аморфной и аморфно-кристаллической структурой из возобновляемого растительного сырья при температурах пиролиза 950, 1150, 1300 и 1500 °С. Углеродное сырье, сформированное в результате пиролиза при 950 °С, имеет аморфное строение и не идентифицируется с помощью РФА. Морфология аморфного углерода представлена оригинальной структурой, характерной для конкретного вида растительного сырья (рис. 2).

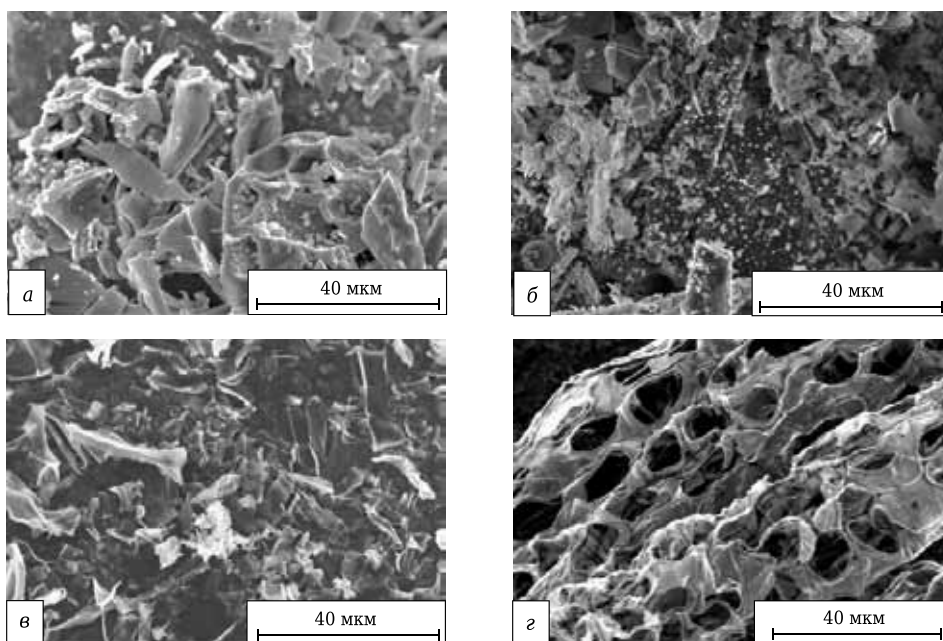


Рис. 2. СЭМ-изображение аморфного углерода после пиролиза при 950 °С: а — бамяя; б — кукуруза сорта Катерина СВ; в — магелланикум; г — сфагнум бурый

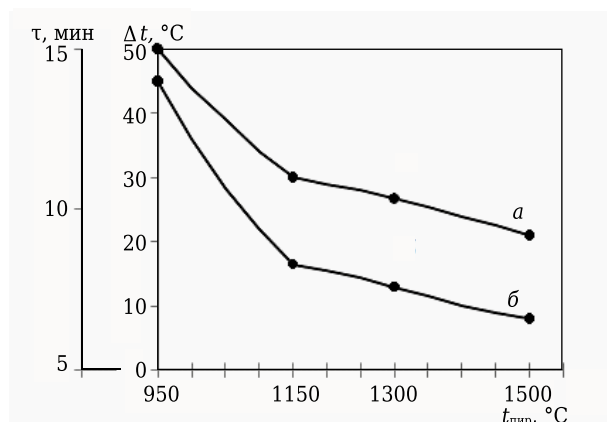


Рис. 3. Влияние температуры пиролиза $t_{\text{пир}}$ сфагнового мха на время задержки τ (а) и величину прироста температуры Δt (б) при механохимическом синтезе карбида титана

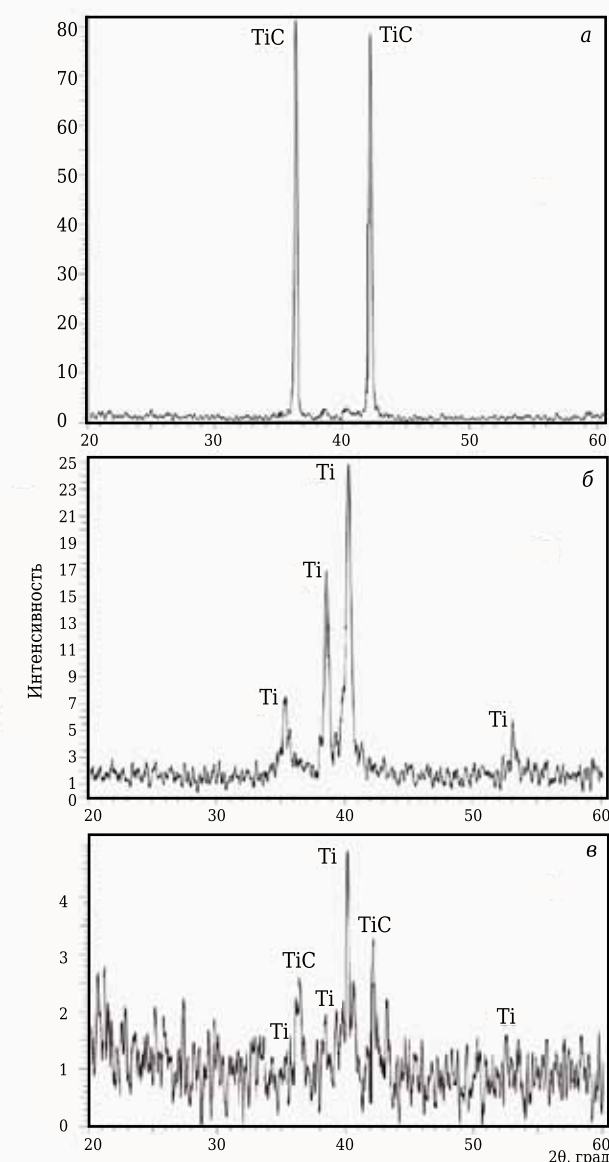


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов механохимического синтеза карбида титана. Температура пиролиза: а — 950 °C; б, в — 1150 °C (б — порошок; в — агломерат)

При температуре пиролиза 1150–1500 °C модификации углерода имеют аморфно-кристаллическое строение. Модификации углерода, сформированные в результате пиролиза растительного сырья, использовали в качестве углеродсодержащего компонента для проведения механохимического синтеза карбида титана. Для выявления сравнительных характеристик применяли также сажу марки ПМ-15, рекомендуемую как оптимальный углеродсодержащий агент [3]. Протекание механохимического синтеза сопровождалось скачкообразным повышением температуры. Температура стенок механореактора, фиксируемая с помощью лазерного инфракрасного пирометра С-20.1 непосредственно после прохождения механохимического синтеза карбида титана, составляла 80–135 °C.

Было установлено, что структура модификаций углерода, сформированных при различных температурах пиролиза растительного сырья, влияет на длительность задержки механохимического синтеза карбида титана (рис. 3, а). То есть чем выше температура пиролиза растительного сырья, тем быстрее реализуется механохимический синтез. Однако следует отметить, что чем выше температура пиролиза, тем меньше прирост температуры Δt после осуществления механохимического синтеза ($\Delta t = t_2 - t_1$ — разница температуры стенок механореактора до и после скачкообразного повышения температуры). Так, если при температуре пиролиза 950 °C прирост температуры составлял 40–50 °C, то при 1500 °C — всего 7–10 °C (рис. 3, б). При визуальном исследовании продуктов, синтезированных при использовании углеродных компонентов, сформированных при $t_{\text{пир}} = 1150$ °C и выше, выявлено наличие агломератов диаметром от 3 до 8 мм. По данным РФА, при механохимическом синтезе с участием углеродных компонентов, сформированных при $t_{\text{пир}} = 950$ °C, в синтезированном порошковом продукте регистрируется только карбид титана. При повышении $t_{\text{пир}}$ до 1150 °C в порошковом продукте регистрируется титан, а агломерат представляет собой пористый спек титана и карбида титана (рис. 4).

Таким образом, для реализации механохимического синтеза карбида титана в условиях вибрационной обработки неприемлемо использование углеродных компонентов, полученных пиролизом растительного сырья и имеющих аморфно-кристаллическое строение. Наиболее перспективно применение углеродного сырья, имеющего аморфное строение.

Модификации аморфного углерода из различного растительного сырья, сформированные при $t_{\text{пир}} = 950$ °C, были использованы для реализации механохимического синтеза карбида титана. Вид растительного сырья значительно

влияет на время задержки механохимического синтеза карбида титана (рис. 5).

Исследование на лазерном анализаторе частиц показало, что наибольшей дисперсностью обладает порошок карбида титана, синтезированный с применением углерода, сформированного пиролизом из сфагнового мха. При этом размер частиц карбида титана составляет 1–25 мкм, причем 70 % частиц имеют размер менее 10 мкм. Для выяснения влияния вида растительного сырья, используемого для получения модификаций углерода, на химический состав синтезированного продукта были проведены исследования по выявлению содержания серы и свободного углерода в карбиде титана (см. таблицу). Содержание серы в карбиде титана, синтезированном с использованием модификаций углерода, полученных пиролизом растительного сырья, меньше, чем в карбиде титана, синтезированном с применением сажи ПМ-15, от 2 до 17 раз. Наилучший результат наблюдается для модификации углерода, сформированной из мха магелланикума. Содержание свободного углерода в карбиде титана, синтезированном с использованием исследуемых модификаций углерода, также меньше, чем при применении сажи ПМ-15.

Выясняли возможность осуществления механохимического синтеза карбида титана в условиях вибрационной обработки с использованием природного графита в качестве углеродсодержащего компонента. Использовали природный графит зольностью от 1 до 10,5 %. Из графита и сажи ПМ-15 изготавливали углеродные композиции с содержанием графита от 10 до 90 мас. %. Графит и сажу предварительно сушили при 150 °С в течение 3 ч, после чего готовили углеродные композиции с различным содержанием графита. Влияние зольности графита и его концентрации в углеродсодержащей композиции на время задержки механохимического синтеза карбида титана показано на рис. 6. Как видно из рис. 6, применение графита зольностью 1 и 5,2 % во всем диапазоне концентраций позволяет интенсифицировать процесс механохимического синтеза карбида титана.

Использование графита зольностью 10,2 % при содержании его в углеродной композиции от 20 до 100 % приводит к образованию большого количества (от 60 до 25 % массы синтезированного продукта) агломератов диаметром от 2 до 7 мм, состоящих из спекшихся частиц синтезированного карбида титана. По данным РФА, при содержании графита в углеродной композиции 50 % и более в порошковых продуктах механохимического синтеза регистрируются карбид титана и титан. При этом чем больше содержание графита в углеродной композиции, тем большее количество непрореагировавшего титана регистрируется в порошковых продуктах механохи-

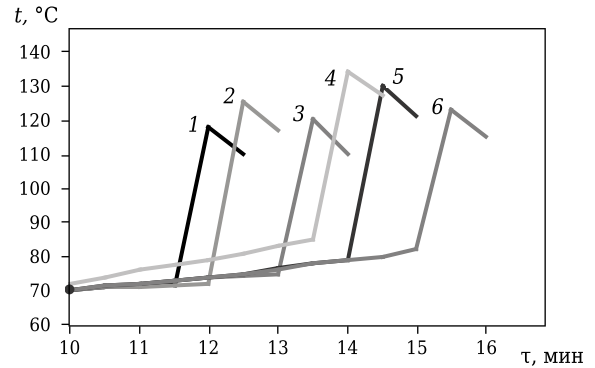


Рис. 5. Время задержки τ механохимического синтеза карбида титана в зависимости от вида исходного сырья: 1 — сажа ПМ-15; 2 — магелланикум; 3 — кукуруза сорта Катерина СВ; 4 — осина; 5 — бамия; 6 — сфагнум бурый; t — температура механореактора

мического синтеза. Так, если при содержании графита в углеродной композиции 50 % продукт механохимического синтеза состоит из 60 % агломератов, 30 % порошка карбида титана и 10 % порошка титана, то при содержании графита 100 % — из 20 % агломератов, 10 % порошка карбида титана и 70 % порошка титана. При содержании графита более 70 % в продуктах механохимического синтеза наблюдаются остатки углеродной композиции. Следует отметить,

Содержание серы и свободного углерода в карбиде титана

Карбид титана, синтезированный с использованием углеродной модификации*	Содержание, %	
	С _{своб}	S
Из мха магелланикума	0,29	0,012
Из мха сфагнового	0,39	0,014
Из кукурузы	0,49	0,085
Из бамии	0,59	0,095
Сажа ПМ-15	0,50	0,19

* Температура пиролиза растительного сырья 950 °С.

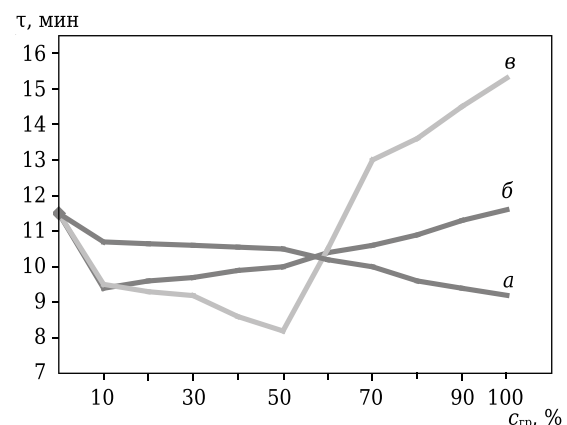


Рис. 6. Влияние зольности графита и его содержания $C_{гр}$ в композиции на время задержки τ механохимического синтеза. Зольность графита, %: а — 1,0; б — 5,2; в — 10,5

что при использовании графита зольностью 1 и 5,2 % агломераты не образуются во всем диапазоне концентраций графита и продуктом механохимического синтеза является порошок карбида титана.

Химический состав карбида титана, полученного механохимическим синтезом с использованием в качестве углеродного агента композиции сажа + графит, показал, что содержание серы во всех синтезированных продуктах с участием природного графита зольностью 1 и 5,2 % от 3 до 2 раз меньше, чем в карбиде титана, полученном с использованием сажи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура углеродных компонентов является лимитирующим фактором при проведении механохимического синтеза карбида титана в

условиях вибрационной обработки. Карбид титана, синтезированный с использованием модификаций углерода из растительного сырья, обладает химическим составом с низким содержанием серы и свободного углерода, что предпочтительно для использования в производстве дисперсно-упрочненных сталей, огнеупорных материалов, а также в технологиях порошковой металлургии. Определяющим фактором реализации механохимического синтеза карбида титана в присутствии графита является его зольность. Применение природного графита низкой зольности в качестве углеродного агента для проведения механохимического синтеза карбида титана позволяет снизить энергетические затраты при одновременном повышении качества синтезируемого продукта. Использование графита с высокой зольностью нецелесообразно.

Библиографический список

1. **Кипарисов, С. С.** Карбид титана: получение, свойства, применение / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров. — М.: Металлургия, 1987. — 216 с.
2. **Предтеченский, М. Р.** Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов / М. Р. Предтеченский, А. Н. Черепанов, О. М. Тухто [и др.] // Литейщик России. — 2010. — № 3. — С. 28, 29.
3. **Аввакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск: Наука, 1986. — 303 с.
4. **Kajdas, C.** Mechanical activation of chemical process / C. Kajdas // Materials Sciences and Applications. — 2015. — № 6. — P. 60–67.
5. **Попович, А. А.** Механохимический синтез тугоплавких соединений / А. А. Попович. — Владивосток: ДВГТУ, 2003. — 201 с.
6. **Рева, В. П.** Особенности механохимического синтеза карбидов вольфрама и титана с участием природного графита / В. П. Рева, Д. В. Онищенко // Новые огнеупоры. — 2012. — № 10. — С. 61–66.
7. **Reva, V. P.** Features of mechanochemical synthesis of tungsten and titanium carbides with participation of natural graphite / V. P. Reva, D. V. Onishchenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 5. — P. 330–334.
8. **Dorofeev, G. A.** Initial stage of mechanochemical synthesis in the Ti–C exothermic system / G. A. Dorofeev,

- V. I. Ladjanov, A. N. Lubnin [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2011. — Vol. 75, № 11. — P. 1427–1434.
8. **Onishchenko, D. V.** Creation of useful carbon materials from plants / D. V. Onishchenko, V. P. Reva // Coke and Chemistry. — 2012. — Vol. 55, № 5. — P. 192–196.
9. **Rahaei, M. B.** Mechanochemical synthesis of nano TiC powder by mechanical milling of titanium and graphite powders / M. B. Rahaei, R. Yazdani rad, A. Kazemzadeh, T. Ebadzadeh // Powder Technology. — 2012. — Vol. 217. — P. 369–376.
10. **Li, B.** Synthesis of TiC powder by mechanical alloying of titanium and asphalt / B. Li, L. Cui, Y. Zheng, C. Xu // Chin. J. Chem. Eng. — 2007. — Vol. 15, № 1. — P. 138–140.
11. **Рева, В. П.** Приоритетные критерии механохимического синтеза карбидов титана и вольфрама с участием различных углеродных компонентов / В. П. Рева, Д. В. Онищенко, В. Г. Курявый // Металлург. — 2012. — № 12. — С. 41–46.
12. **Popovich, A. A.** Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds / A. A. Popovich, V. P. Reva, V. N. Vasilenko [et al.] // Poroshkovaya Metallurgiya. — 1993. — № 2. — P. 37–43. ■

Получено 31.10.16

© В. П. Рева, В. Ю. Ягофаров, А. Э. Филатенков, Д. А. Гулевский, В. Г. Курявый, Ю. Н. Мансуров, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ceramics.org/meetings/pacrim12

The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology

including GLASS & OPTICAL MATERIALS DIVISION MEETING (GOMD 2017)

May 21 – 26, 2017 | Hilton Waikoloa Village | Waikoloa, Hawaii, USA

РАСТРИМ 12 — 12-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛА

21–26 мая 2017 г. г. Вайколоа, США (Гавай)

Т. В. Коцарь (✉), Д. П. Данилович, д. т. н. С. С. Орданьян,
к. т. н. С. В. Вихман

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

УДК 666.3:546.271'171]:54.057

СОВМЕСТНЫЙ КАРБОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $B_4C-SiC-TiB_2$

Проведено совместное восстановление углеродом в виде сажи смеси порошков борной кислоты, диоксида кремния и диоксида титана для получения фаз в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ в эвтектическом соотношении. Совместный синтез был осуществлен при 1600 °С в вакууме. В продуктах синтеза зафиксировано присутствие только планируемых фаз. Синтезированные порошки представлены кристаллами карбида бора размерами менее 1 мкм и наночастицами.

Ключевые слова: карбид бора, карбид кремния, диборид титана, тугоплавкие соединения, керамика, композит, совместный синтез, карботермическое восстановление.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида бора является перспективной для применения во многих отраслях промышленности [1–3] вследствие сочетания высокой твердости и малой плотности ($\rho \approx 2,52 \text{ г/см}^3$) [3–6]. Известно, что композиционные или гетерофазные материалы имеют ряд преимуществ перед однофазными, заключающихся, например, в возможности регулирования параметров структуры, возможности подавления роста размера частиц одного компонента в процессе спекания в присутствии частиц другой фазы, введенной в композицию обоснованно. Экранирующая роль введенных компонентов усиливается по мере роста их числа ($n \geq 2$) [7], а главное, в возможности улучшать и регулировать требуемые свойства материала при сочетании свойств компонентов, входящих в состав композита.

Большой интерес для изучения представляет такая эвтектическая [3, 8] система, как $B_4C-SiC-TiB_2$. Естественным условием при проектировании композита является термодинамическая совместимость выбранных компонентов планируемой керамической композиции, что, как показано в статье [8], соблюдается для изучаемой системы. Введение диборида титана в состав композита на основе карбида бора влечет за собой улучшение трещиностойкости и износостойкости материала [9–12], а карбида кремния — повышение его стойкости против окисления [13].

При разработке материала следует учитывать влияние на физико-механические свойства спеченных материалов не только их остаточной пористости, но и микроструктуры и размера зерен [14, 15]. Сообщается [15], что порошки карбида бора с размерами частиц более 8 мкм спечь методом свободного спекания (без приложения давления) затруднительно; в данном случае предпочтительно использование исходных порошков с размерами частиц до 2 мкм.

На сегодняшний день бескислородные керамические композиты в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ и в соответствующих бинарных системах изготавливают преимущественно из смесей микропорошков индивидуальных соединений [9, 10, 16–18], однако даже измельчение в высокоэнергетических помольных агрегатах не обеспечивает требуемую дисперсность смесей ($< 1 \text{ мкм}$). Использование ультрадисперсных порошков сопряжено с рядом технологических осложнений, одним из которых является неоднородность распределения наночастиц при перемешивании компонентов в результате агломерации одноименных частиц [19].

Известны также примеры получения спеченной керамики в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ через *in situ* синтез одного из компонентов — диборида титана [20, 21] или двух — диборида титана и карбида кремния [22]. Сообщается [23] об успешном проведении совместного синтеза из элементов (B, C, Si) для получения смесей в системе B_4C-SiC при условии введения в исходную шихту 5 мас. % избытка кремния (сверх 100 %). Совместный синтез порошков всех трех компонентов в смеси $B_4C-SiC-TiB_2$ ранее изучен не был.

Предполагается, что совместно синтезированная смесь компонентов в системе $B_4C-SiC-$

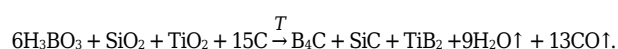


Т. В. Коцарь
E-mail: asid-92@mail.ru

TiB₂ будет иметь преимущества перед смесями индивидуально синтезированных карбида бора, карбида кремния и диборида титана за счет насыщенных друг относительно друга компонентов, что позволит снизить негативный эффект диффузионной пористости в спеченной композиционной керамике. В настоящей работе изучен процесс совместного получения смесей субмикро- и нанопорошков карбида бора, карбида кремния и диборида титана в одну стадию методом карботермического восстановления — их совместным синтезом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были взяты порошки H₃BO₃, SiO₂, TiO₂ и предварительно прокаленная углеродная сажа марки П-803 (см. таблицу) из расчета получения совместно синтезированных компонентов в эвтектическом (согласно [3]) соотношении (мол. %): 51,2 B₄C, 40,7 SiC и 8,1 TiB₂, в соответствии с суммарной реакцией (представлена для эквимольного состава):



Для подготовки шихты к синтезу исходные компоненты совместно смешивали и измельчали карбидкремниевыми мелющими телами в среде изопропилового спирта в атриторе в карбидкремниевом стакане с карбидкремниевым билом в течение 2 ч. Измельченные и гомогенизированные смеси сушили в вакуумном термощкафу при 70 °С, а затем протирали через сито с сеткой № 0063. Микроструктура молотых порошков показана на рис. 1. Видно, что выбранного периода времени помола достаточно лишь для смешения исходных компонентов и измельчения борной кислоты. Для измельчения агломератов диоксида кремния и частиц диоксида титана требуется более длительный режим помола.

Для изучения особенностей поведения исходной шихты при нагревании навеску порошковой смеси формовали в виде таблетки, которую помещали в корундовый тигель, устанавливали в прибор комплексного термического анализа STA 429 CD (Netzsch) и нагревали в потоке аргона со скоростью 20 °С/мин до 1600 °С, затем выдерживали образец в изотермических условиях в течение 30 мин и охлаждали. При нагреве ре-

гистрировали данные термогравиметрии (ТГ) и эффекты дифференциального термического анализа (ДТА).

Для установления основных параметров совместного синтеза и особенностей, связанных с очередностью образования компонентов системы B₄C–SiC–TiB₂ при нагреве, проводили ряд экспериментов по синтезу смесей в вакууме в диапазоне 1200–1600 °С с выдержкой в течение 5 мин и при 1600 °С с выдержкой в течение 1 ч. Подъем температуры в вакуумной печи сопротивления СШВЛ с вольфрамовыми нагревателями осуществляли со скоростью 300–400 °С/ч. Методом рентгенофазового анализа (РФА) изучали фазовый состав совместно синтезированных смесей. Съемку проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (*U* = 20 кВ, *I* = 30 мА) при Cu K_α-излучении с Ni-фильтром. Скорость съемки 4 град/мин, шаг сканирования 2θ = 0,02 град. Идентификацию соединений при фазовом анализе проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match. Распределение по размерам частиц смесей, полученных в ходе окончательной термообработки (при 1600 °С), определяли методом лазерной дифракции на установке «Mastersizer 3000» (Malvern) с предварительным деагломерированием частиц ультразвуковой обработкой в среде изопропилового спирта в течение 3 мин. С использованием растрового электронного микроскопа «Supra 55 VP» (Carl Zeiss) изучали микроструктуру, морфологию и дисперсность полностью синтезированных объектов.

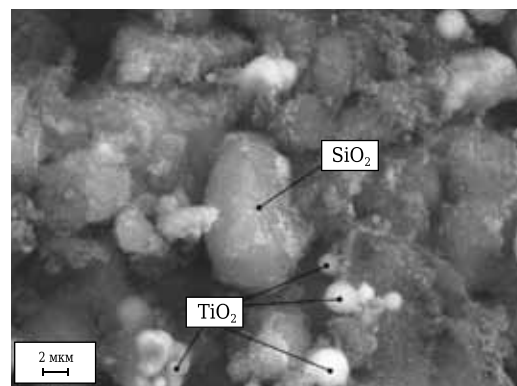


Рис. 1. РЭМ-изображение измельченных смесей H₃BO₃ + SiO₂ + TiO₂ + C

Характеристики исходных веществ

Материал	Квалификация	Средний размер неагломерированных частиц, мкм	Максимальный размер агломератов, мкм	Производитель
SiO ₂	Ч. д. а	0,15	18	«НеваРеактив», Санкт-Петербург
H ₃ BO ₃	Ч. д. а.	500	800	«Вектон», Санкт-Петербург
TiO ₂	Ос.ч.	2	6	«ПРОМХИМПЕРМЬ», г. Пермь
С	–	0,1	0,6	«Ивановский техуглерод и резина», Ивановская обл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны данные термического анализа смеси $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{C}$. Начало взаимодействия по потере массы в реакционной смеси было зафиксировано при 1140 °C на кривых ТГ и ДТГ (см. рис. 2, а). Согласно результатам комплексного термического анализа в интервале 1200–1600 °C, совместный синтез B_4C , SiC и TiB_2 проходит в две стадии. Первая стадия (в интервале 1200–1520 °C с максимумом скорости реакции при ~1470 °C) характеризуется эндотермическим эффектом, соответствующим интенсивному выделению газообразных продуктов. Вторая стадия представлена экзотермическим эффектом в интервале 1520–1600 °C. Выдержки образца при температуре 1590 °C в течение 10–20 мин достаточно для полного завершения взаимодействия компонентов: потери

массы при дальнейшей выдержке незначительны (см. рис. 2, б).

Согласно данным РФА (рис. 3) начало взаимодействия исходных компонентов отмечается при 1200–1300 °C. Первым из планируемых продуктов реакции фиксируется фаза TiB_2 (~1300 °C), а при более высоких температурах синтеза — образование SiC и B_4C , что согласуется с литературными данными по стандартным энтальпиям образования этих соединений [24]: энтальпия образования TiB_2 в исследованном интервале температур синтеза почти в 5 раз выше энтальпии образования B_4C и в среднем в 3,0–4,5 раза выше энтальпии образования SiC . Порядок появления фаз TiB_2 и SiC также согласуется с данными, представленными в статье [22], когда синтез TiB_2 проводили карбоботермическим восстановлением диоксида титана, а синтез SiC — из элементов.

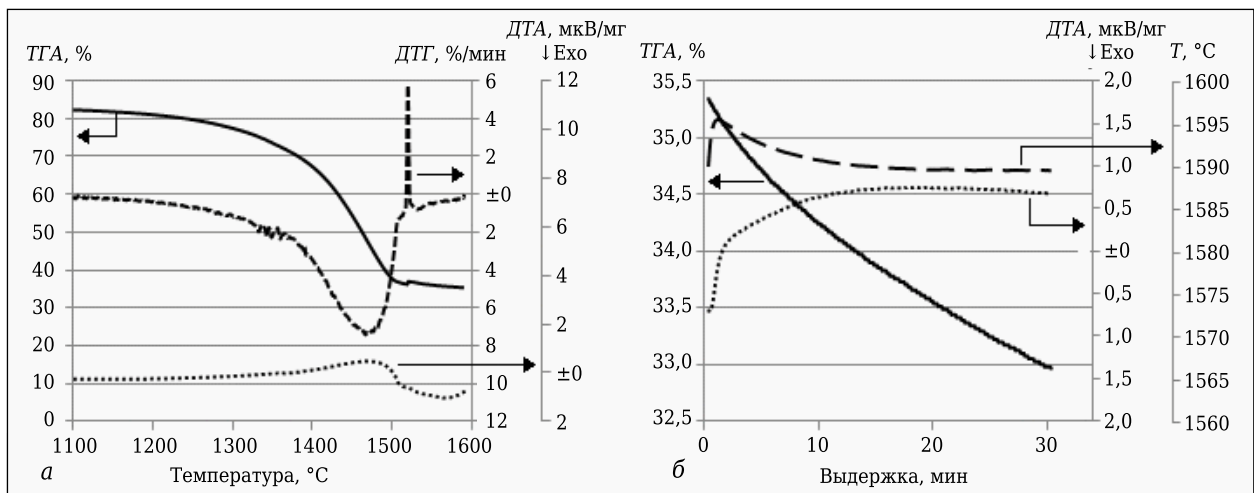


Рис. 2. Данные термического анализа исходной шихты в системе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--C}$

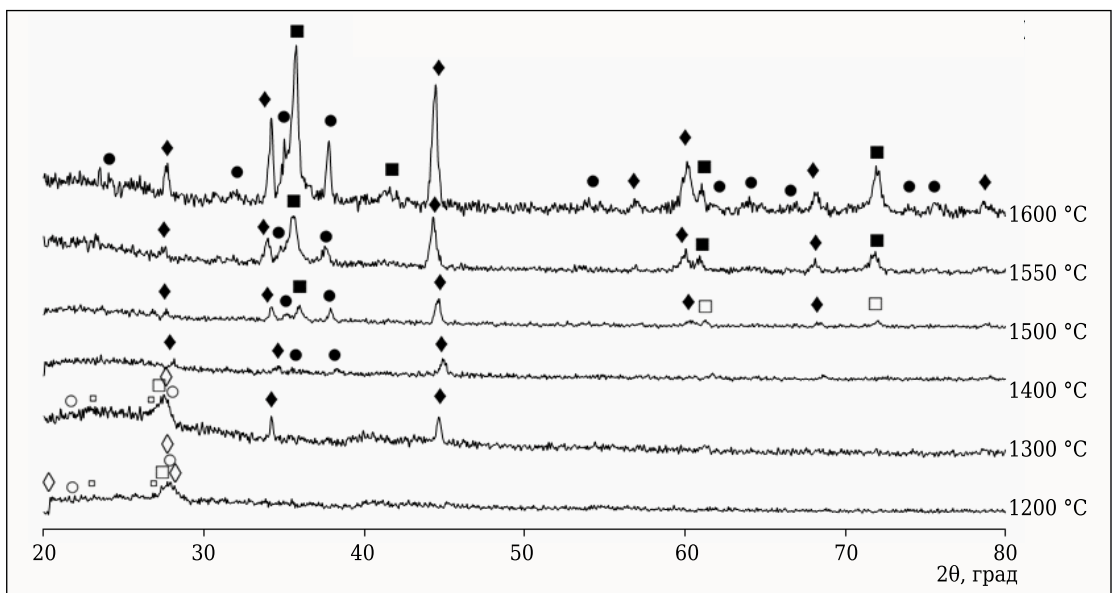


Рис. 3. Рентгенограммы образцов, синтезированных в диапазоне 1200–1600 °C: $\blacklozenge$ — TiB_2 ; $\blacksquare$ — SiC ; $\bullet$ — B_4C ; $\diamond$ — TiO_2 ; $\square$ — SiO_2 ; $\circ$ — B_2O_3 ; $\square$ — C

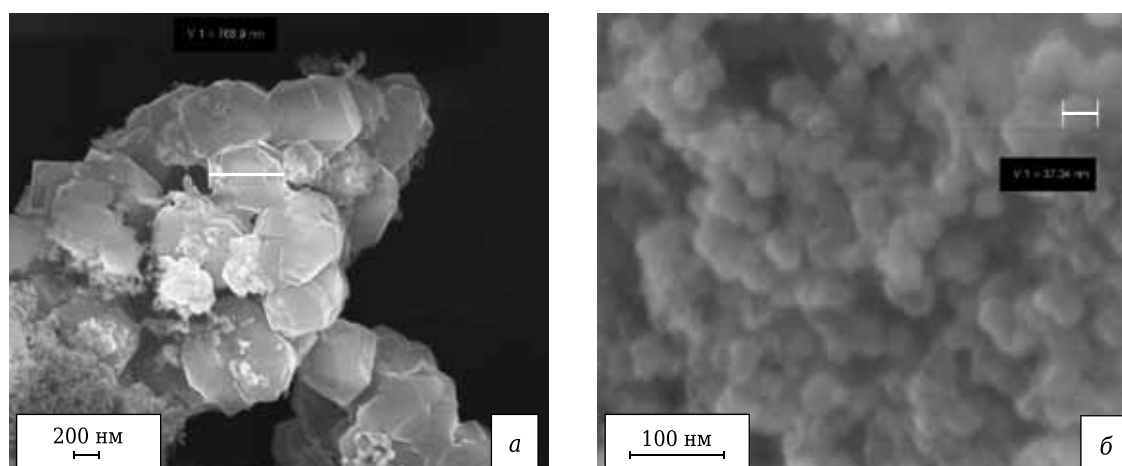


Рис. 4. РЭМ-изображение структур образцов, синтезированных при 1600 °С с выдержкой 5 мин

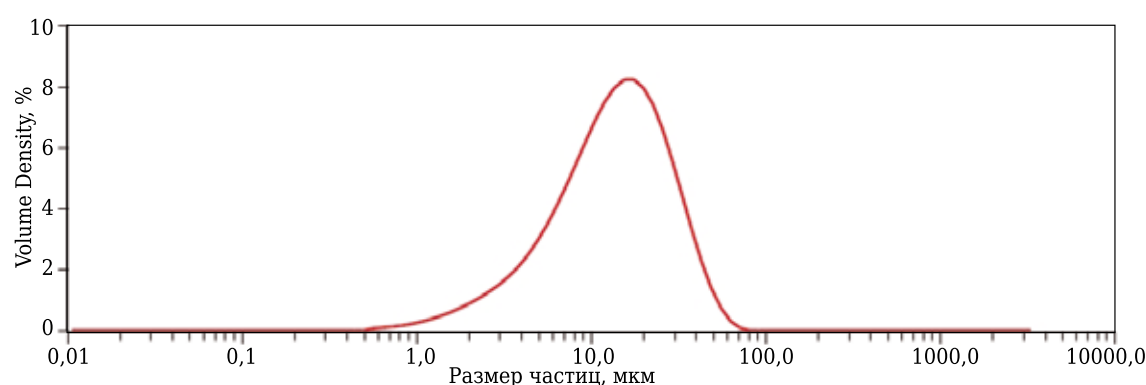


Рис. 5. Кривая распределения по размерам частиц синтезированного при 1600 °С (5 мин) порошка $B_4C-SiC-TiB_2$ эвтектического состава; $D_v(10) = 4,09$ мкм, $D_v(50) = 4,09$ мкм, $D_v(90) = 4,09$ мкм, где $D_v(x)$ — размер объемной доли частиц x (%), мкм; коэффициент преломления — $R_i(SiC) = 2,64$

Установленная в работе температура синтеза порошков в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ составила 1600 °С, что ниже принятых температур карботермического синтеза индивидуальных соединений — B_4C , SiC и TiB_2 . В пределах чувствительности рентгеновского дифрактометра в продуктах синтеза были обнаружены только искомые фазы. Присутствие в составе композита таких распространенных побочных фаз, как углерод и кремний [5, 25], и других, как, например, гексагональная модификация нитрида бора [20], негативно сказалось бы на его механических характеристиках после спекания.

По данным РЭМ микроструктура полностью синтезированных образцов-порошков представлена частицами двух типов (рис. 4): крупными сростками многогранных кристаллов, предположительно являющихся карбидом бора, с размерами отдельных кристаллов до 1 мкм (см. рис. 4, а) и мелкими частицами нанодиапазона ($d_{cp} \sim 40$ нм) (см. рис. 4, б). На рис. 5 показана кривая распределения по размерам частиц полностью синтезированной смеси. Средний размер частиц порошков составил приблизительно 14 мкм. При подготовке порошков синтезированных мате-

риалов для анализа дисперсности методом лазерной дифракции не удалось подобрать режимы для полного разрушения агломератов субмикронных и наноразмерных частиц (см. рис. 4, а).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместный синтез фаз в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ проводили методом карботермического восстановления смеси порошков борной кислоты, диоксида кремния и диоксида титана сажей в вакууме. Установленная температура процесса составляет 1600 °С. В продуктах синтеза отсутствуют побочные фазы. Синтезированные порошки представлены сростками кристаллов карбида бора размерами менее 1 мкм и наночастицами средним диаметром 40 нм.

Оптимизация процесса синтеза смеси фаз в системе $B_4C-SiC-TiB_2$ планируется в дальнейшем на тех же объектах, но переведенных в стеклообразное состояние, что позволит организовать гомогенизацию оксидов на молекулярном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № 10.2525.2014/К).

Библиографический список

1. **Орданьян, С. С.** Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Кораблёв // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.
2. **Ordan'yan, S. S.** Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rumyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111.
3. **Jung, C.-H.** Preparation of carbon-free B_4C powder from B_2O_3 oxide by carbothermal reduction process / C.-H. Jung, M.-J. Lee, C.-J. Kim // Mater. Lett. — 2004. — Vol. 58. — P. 609–614.
4. **Li, W.-J.** Preparation of directionally solidified B_4C - TiB_2 -SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties / W.-J. Li, R. Tu, T. Goto // Mater. Trans. JIM. — 2005. — Vol. 46, № 9. — P. 2067–2072.
5. **Suri, A. K.** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, J. Subrahmanyam, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy // Int. Mater. Review. — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40.
6. **Patel, M.** Processing and characterization of B_4C -SiC-Si- TiB_2 composites / M. Patel, J. Subrahmanyam, V. V. B. Prasad, R. Goyal // Mater. Sci. Eng., A. — 2010. — № 527. — P. 4109–4112.
7. **Heian, E. M.** Synthesis of dense, high-defect-concentration B_4C through mechanical activation and field-assisted combustion / E. M. Heian, S. K. Khalsa, J. W. Lee [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 87, № 5. — P. 779–783.
8. **Ordanyan, S. S.** Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov [et al.] // Adv. Sci. Technol. — 2014. — Vol. 89. — P. 47–56.
9. **Удалов, Ю. П.** Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе B_4C -SiC- TiB_2 / Ю. П. Удалов, Е. Е. Валова, С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1995. — № 8. — С. 2, 3.
10. **Udalov, Yu. P.** Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the B_4C -SiC- TiB_2 system / Yu. P. Udalov, E. E. Valova, S. S. Ordan'yan // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 7/8. — P. 233, 234.
11. **Zorzi, J. E.** Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several additives / J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59. — P. 2932–2935.
12. **Соколов, А. Н.** Спекание высокобористых соединений в условиях высоких давления и температуры / А. Н. Соколов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — № 12. — С. 259–265.
13. **Ивженко, В. В.** Получение композитов B_4C - TiB_2 с повышенной вязкостью разрушения / В. В. Ивженко [и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. — № 13. — С. 235–239.
14. **Gunjishima, I.** Characterization of directionally solidified B_4C - TiB_2 composites prepared by a floating zone method / I. Gunjishima, T. Akashi, T. Goto // Mater. Trans., JIM. — 2002. — Vol. 43, № 4. — P. 712–720.
15. **Kobayashi, K.** Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B_4C -SiC powders / K. Kobayashi, K. Maeda, Y. Uchiyama // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 4. — P. 397–403.
16. **Wang, Y.** Effect of TiB_2 content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated TiB_2 / B_4C composites / Y. Wang, H. Peng, F. Ye, Y. Zhou // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2011. — Vol. 21. — P. 369–373.
17. **Thévenot, F.** Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties / F. Thévenot // J. Nucl. Mater. — 1988. — Vol. 152. — P. 154–162.
18. **Grigor'ev, O. N.** Synthesis and properties of ceramics in the SiC- B_4C - MeB_2 system / O. N. Grigor'ev, G. A. Gogotsi, Yu. G. Gogotsi [et al.] // Powder Metall. Metal Ceram. — 2000. — Vol. 39, № 5/6. — P. 239–250.
19. **Пат. 2396232 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/56, С 04 В 35/573, F 41 Н 5/00.** Керамический материал на основе карбида бора и способ его получения / Румянцев В. И., Кораблев Д. В., Фищев В. Н., Орданьян С. С. ; заявитель и патентообладатель ООО «Вириал». — № 2009114561/03 ; заявл. 10.04.09 ; опубл. 10.08.10.
20. **Buyuk, B.** An investigation on gamma attenuation behavior of titanium diboride reinforced boron carbide-silicon carbide composites / B. Buyuk, A. B. Tugrul // Rad. Phys. Chem. — 2014. — Vol. 97. — P. 354–359.
21. **To, D.** Deagglomeration of nanoparticle aggregates via rapid expansion of supercritical or high-pressure suspensions / D. To, R. Dave, X. Yin, S. Sundarsan // AIChE J. — 2009. — Vol. 5, № 11. — P. 2807–2826.
22. **Li, A.** Microstructure and properties of (SiC, TiB_2)/ B_4C composites by reaction hot pressing / A. Li, Y. Zhen, Q. Yin [et al.] // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32. — P. 849–856.
23. **Han, J.-H.** Reaction synthesis and mechanical properties of B_4C -based ceramic composites / J.-H. Han, S.-W. Park, Y.-D. Kim // Mater. Sci. Forum. — 2007. — Vols. 534–536. — P. 917–920.
24. **Zhu, B. X.** Hot-press sintering densification, microstructure and properties of SiC- TiB_2 / B_4C composites / B. X. Zhu, Y. J. Zhen, Q. Yin [et al.] // Key Eng. Mater. — 2014. — Vols. 602/603. — P. 488–493.
25. **Несмелов, Д. Д.** Совместный элементный синтез карбидов бора и кремния / Д. Д. Несмелов, Е. А. Валова, С. С. Орданьян // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 37–41.
26. **Алексеев, А. Г.** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / А. Г. Алексеев, Г. А. Бовкун, А. С. Болгар, А. Л. Борисова ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.
27. **Hayun, S.** Synthesis of dense B_4C -SiC- TiB_2 composites / S. Hayun, N. Frage, H. Dilman [et al.] // Ceram. Trans. — 2006. — Vol. 178. — P. 37–44. ■

Получено 17.11.16

© Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович,
С. С. Орданьян, С. В. Вихман, 2017 г.

Д. т. н. **Т. П. Салихов**, к. т. н. **В. В. Кан** (✉), **Э. М. Уразаева**,
к. т. н. **Т. В. Саватюгина**, **Г. М. Арушанов**, **С. Н. Кан**

Институт материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 622.375:523.9-7

ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА В СОЛНЕЧНЫХ ПЕЧАХ

Рассмотрена возможность получения мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната с использованием высокотемпературных процессов в солнечных печах. Выявлено влияние плотности теплового потока концентрированного излучения при обработке смеси оксидов иттрия и алюминия на фазовый состав полученного расплава. Оптимальная плотность потока излучения для получения образцов мелкокристаллического монофазного иттрий-алюминиевого граната составляет 8,4 МВт/м².

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ), моно- и поликристаллы, солнечные печи, фокальное пятно, плотность теплового потока.

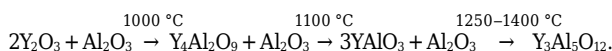
Материалы на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) представляют научный и практический интерес, так как обладают набором ценных свойств: высоким коэффициентом преломления и оптически прозрачны в области 0,24–6 мкм. Кроме того, материал перспективен благодаря высокой температуре плавления, отсутствию полиморфных превращений, высоким твердости и термостойкости, хорошим электрофизическим свойствам (в 1,5 раза большим пробивным напряжением, чем у корунда) [1].

Исследованию оптических, магнитных и магнитооптических свойств монокристаллического ИАГ посвящено множество работ, и он хорошо изучен [2, 3]. Однако в последнее время отмечается рост интереса к поликристаллическому ИАГ, обусловленный новыми уникальными свойствами материалов на его основе. Так, в последнее десятилетие получен керамический поликристаллический ИАГ для лазерного материаловедения, который по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступает монокристаллам, а по некоторым превосходит их [4]. Мелкокристаллический ИАГ, легированный ионами редкоземельных и переходных металлов, является перспективным люминофором для низковольтных электровакуумных приборов [5]. Композиционный плавный материал на основе системы $Y_3Al_5O_{12}-Al_2O_3$ является материалом нового поколения с высокой окислительной стойкостью — до 1700 °C [6].

Основными этапами технологического процесса получения материалов на основе ИАГ являются:

- синтез ИАГ;
- использование синтезированного ИАГ в качестве шихты при выращивании монокристаллов ИАГ для лазерной и ювелирной техники;
- использование синтезированных порошков ИАГ для изготовления керамики с заданными микроструктурой и прочностью.

Понимание процессов получения ИАГ связано с рассмотрением фазовой диаграммы состояния $Y_2O_3-Al_2O_3$, которая характеризуется тремя химическими соединениями $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$ и $YAlO_3$. Технологически сложно на стадии синтеза получить однофазный ИАГ без сопутствующих анизотропных фаз $Y_4Al_2O_9$ и $YAlO_3$. Так как твердофазная реакция между оксидами носит гетерогенный характер и происходит за счет односторонней медленной диффузии Al_2O_3 в Y_2O_3 , первоначально образуются соединения, богатые оксидом иттрия [7]:



Необходимым условием образования структуры ИАГ является обеспечение доступа Al_2O_3 к соединениям, содержащим Y_2O_3 . Для протекания реакции необходима гомогенизация исходных оксидов до молекулярного уровня.

Получение ИАГ, обладающего фазовой чистотой, представляет сложную задачу, заключающуюся в подборе методов и параметров синтеза. Методы получения ИАГ разнообразны: твердофазный синтез [7, 8] из исходных оксидов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [9], золь-гель методы [10], метод химического осаждения [11], метод вымораживания и др. Анализ показывает, что эти методы в основном применимы и освоены только



В. В. Кан

E-mail: valery-kan1957@yandex.ru

в лабораторных условиях, что связано с достаточной длительностью синтеза и загрязнением получаемого продукта. Один из путей преодоления трудностей синтеза ИАГ — применение нетрадиционных высокоэнергетических источников, таких как лазер, низкотемпературная плазма, солнечный нагрев, которые позволяют за короткие промежутки времени достигать высоких температур нагрева материала бесконтактным методом.

Взаимодействие Y_2O_3 и Al_2O_3 в расплаве исследовалось довольно широко, однако результаты, полученные разными авторами, неоднозначны. Так, в публикации [12] при синтезе гранатовой фазы из расплава получается монофазный продукт состава $Y_3Al_5O_{12}$, а по данным [13] фазовый состав закристаллизовавшегося образца меняется с температурой, а именно: перегрев или переохлаждение расплава приводит к распаду $Y_3Al_5O_{12}$ на $YAlO_3$ и $\alpha-Al_2O_3$. Неоднозначность результатов [12, 13] объясняется, по-видимому, существенными различиями в условиях проведения эксперимента: характером нагрева и охлаждения образцов, составом газовой среды в печах.

В настоящей работе предлагается синтез $Y_3Al_5O_{12}$ из расплавленных концентрированным солнечным излучением Y_2O_3 и Al_2O_3 . Метод позволяет полностью гомогенизировать систему исходных оксидов. Цель исследований — отработка технологии синтеза тугоплавких неметаллических оксидных материалов из расплава на примере ИАГ в фокусе высокотемпературных солнечных печей. В ходе экспериментальных исследований решали следующие задачи: получение монофазного ИАГ в условиях солнечного нагрева; исследование энергетических параметров зоны плавления солнечной установки; определение факторов, влияющих на синтез ИАГ из исходных оксидов; исследование структуры и свойств полученного плавленого поликристаллического ИАГ.

Синтез ИАГ проводили на установке, созданной на базе солнечной печи с вертикальной оптической осью СП-3 (рис. 1). Установка состоит из параболоидного концентратора 1, жалюзийного регулятора светового потока 2, гелиостата 3, координатного устройства с приспособлением для плавления и охлаждения образцов 4, а также для крепления измерителя теплового потока. Параболоидный концентратор диаметром 3 м имеет фокальное пятно диаметром 32 мм. Общая мощность концентрированного солнечного излучения в фокусе концентратора 3,1 кВт (при плотности прямой солнечной радиации 800 Вт/м^2). Максимальная плотность теплового потока в центре фокального пятна $12,2 \text{ МВт/м}^2$. Плотность концентрированного солнечного излучения варьировалась регулятором теплового потока, а величина интегральной плотности теплового потока измерялась плоским проточным калориметром (ППК)

с водоохлаждаемой диафрагмой, диаметр отверстия которой соответствовал диаметру образца [14]. Образец устанавливался на водоохлаждаемую подложку, которая состоит из двух половинок и может раздвигаться, что позволяет при необходимости сбрасывать расплавленный образец в емкость с охлаждающей жидкостью.

Исходными материалами для изготовления опытных образцов служили оксид алюминия квалификации х. ч. и оксид иттрия марки ИТО-В. Оксиды смешивали в стехиометрическом соотношении и увлажняли водой. Из шихты готовили образцы в виде таблеток диаметром 10, 15 и 20 мм и массой соответственно 1,5, 3 и 5 г прессованием на ручном прессе при небольшом давлении. Состав образцов, мол. %: Al_2O_3 62,5, Y_2O_3 37,5. Влияние режимов плавки на кристаллизацию расплавов изучали на составе, соответствующем стехиометрическому составу гранатовой структуры. Исследовали влияние плотности теплового потока, выдержки в расплаве и способа охлаждения на фазовый состав образцов.

Синтез осуществлялся путем плавления образцов при различных технологических режимах. Нагрев образца в виде спрессованной таблетки проводился в два этапа: нагрев до плавления с одной стороны, затем образец переворачивался и нагревался до плавления с другой стороны. Параметры процесса (плотность потока и время выдержки) были одинаковы для каждого этапа термообработки (табл. 1).

Плавленные образцы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализа. РФА выполняли на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Cu K_α -излучение) в интервале углов $20\text{--}80$ град. Определены параметры элементар-

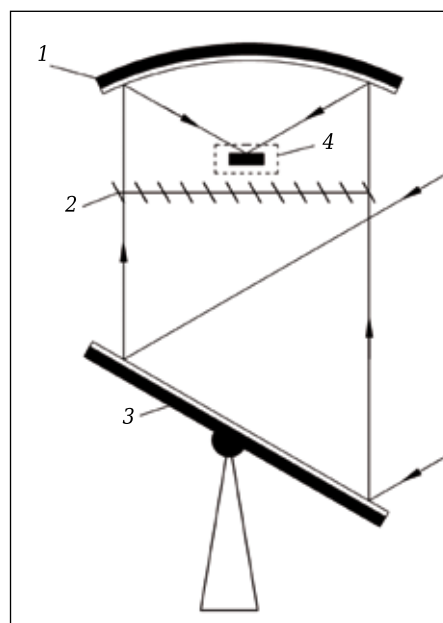


Рис. 1. Схема солнечной печи с вертикальной оптической осью

Таблица 1. Основные параметры режимов плавления образцов в солнечных печах

Образец	Диаметр образца, мм	Длительность*		Плотность теплового потока, МВт/м ²	Режим охлаждения	Примечание
		нагрева до появления расплава, с	выдержки в расплаве, мин			
1	15	6–7	Без выдержки	6,7	На воздухе	Неправильная форма
2	15	6–7	» »	6,7	Закалка водой	То же
3	20	6–7	» »	4,0	На воздухе	Не проплавлено
4	10	4–5	» »	8,4	» »	Округлая капля
5	10	4–5	» »	8,4	Закалка водой	» »
6	10	4–5	10	8,4	На воздухе	» »

* С каждой из двух сторон образца.

ной ячейки гранатовой фазы методом наименьших квадратов с погрешностью 0,0002–0,0005 нм. Для повышения чувствительности РФА была проведена съемка без β -фильтра и щелей Соллера, что позволило довести порог чувствительности по обнаружению примесных фаз до долей процента. Микроструктуру механически отполированных образцов изучали на микроскопе «Neophot-21» в отраженном свете.

Плавленные образцы подвергали помолу и изотермическому отжигу при 1200–1500 °С. Помол проводили в планетарной мельнице САНД-1 с отделением фракций мельче 2 мкм методом седиментации. Отжиг образцов при 1200–1300 °С проводили в печи с силитовыми нагревателями, при 1400–1500 °С — в газовой печи.

Интервал изменения значений плотности теплового потока излучения был выбран по результатам первого блока исследований синтеза ИАГ (см. табл. 1, образцы 1–3). Результаты РФА показаны на рис. 2. Образцы, полученные при плотности теплового потока 4,0–6,7 МВт/м², многофазные (см. рис. 2, а), в них присутствуют $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$. Таким образом, из результатов первого блока исследований следует, что в теплообменных процессах нагрева недостаточно подводимой энергии для синтеза гранатовой структуры во всем объеме образца.

Второй блок исследований проводили при плотности теплового потока излучения выше 8,4 МВт/м². Фазовая чистота ИАГ определялась оптимальной плотностью концентрированного солнечного излучения 8,4 МВт/м² (см. рис. 2, б). Остальные параметры эксперимента — выдержка в расплаве и способ охлаждения не нарушали монофазности гранатовой структуры, которая представляла собой кубическую сингонию с параметром элементарной ячейки $a = 1,2000$ нм. Данные микроструктурного анализа образцов второго блока исследований подтвердили результаты РФА и показали структуру только с изометричными зернами. Плотность плавленных поликристаллических монофазных гранул опре-

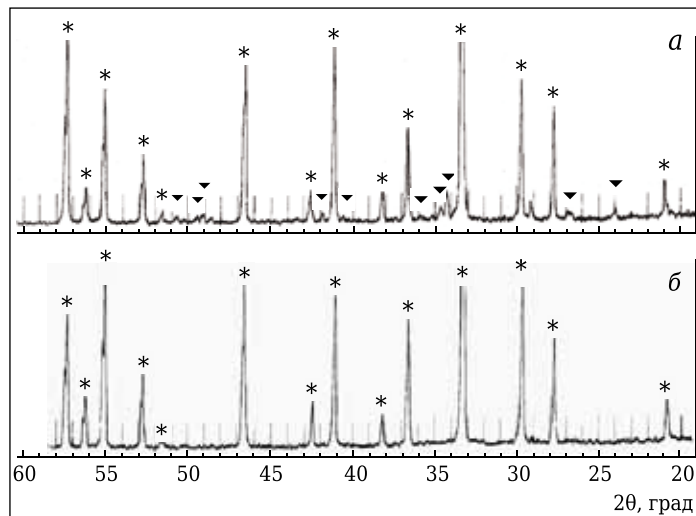


Рис. 2. Дифрактограмма образцов, полученных плавлением оксидов алюминия и иттрия: а — образец 1 (см. табл. 1), плотность теплового потока 6,7 МВт/м²; б — образец 4 (см. табл. 1), плотность теплового потока 8,4 МВт/м²; * — $Y_3Al_5O_{12}$; ▼ — $YAlO_3$

деляли пикнометрическим способом. Она составила 4 и 4,15 г/см³ у образцов 5 и 4 соответственно (см. табл. 1).

Высокотемпературный многочасовой обжиг закристаллизованных после плавления гранул не обнаружил распада ИАГ при 1200–1500 °С, что позволяет использовать их в качестве исходного материала в керамической технологии. Были проведены лабораторно-технологические исследования по их помолу и высокотемпературному отжигу. Гранулы после сплавления подвергали помолу в планетарной мельнице с корундовой футеровкой и корундовыми шарами с последующей седиментацией фракции мельче 2 мкм. Халцедоновые ступки и помольные шары вносят большие загрязнения в материал в виде диоксида кремния, который при дальнейшем отжиге реагирует с гранатом с образованием примесных фаз, заметно ухудшающих огнеупорные свойства материала. Закалка расплава водой значительно ускоряет процесс помола, не влияя при этом на конечный размер зерна молотого материала.

Керамические образцы на основе синтезированного ИАГ формовали одноосным прессованием, используя в качестве связки поливиниловый спирт. Спекание проводили на воздухе в

Таблица 2. Характеристика керамических образцов

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %		Объемная усадка, %	Водопоглощение, %	Пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³
	по высоте	по диаметру				
1250	1,84	1,99	5,70	16,58	42,55	2,56
1300	4,54	2,01	8,68	15,45	39,70	2,57
1400	9,38	10,26	27,02	7,21	26,00	3,61
1500	13,60	14,90	37,43	0,03	0,14	4,14

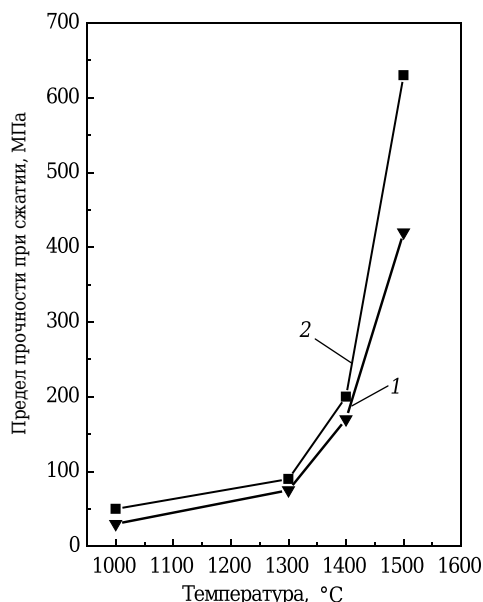


Рис. 3. Изменение предела прочности при сжатии в зависимости от температуры обжига керамических образцов на основе монофазного ИАГ, синтезированного в расплаве состава: 1 — 100 % $Y_3Al_5O_{12}$; 2 — 100 % $Y_3Al_5O_{12}$ + 0,1 % ZrO_2

печах с силитовыми нагревателями от 1000 до 1500 °С. Характеристика образцов представлена в табл. 2. Размер зерен керамики составил 10–20 мкм. Термостойкость образцов 20 теплосмен (1300 °С – вода). Температурная зависимость механической прочности спеченных керамических образцов показана на рис. 3. Активное спекание порошков происходит в интервале 1400–1500 °С. Особенности структуры образцов — отсутствие рекристаллизации при обжиге на воздухе до 1500 °С. Керамический материал обладает высокой устойчивостью к циклическим температурным нагрузкам, т. е. имеет повышенную термостойкость.

Следует отметить, что керамика с указанными физико-механическими свойствами получена из порошков, имеющих сравнительно малую удельную поверхность. Резервы улучшения свойств керамики на основе плавящихся порошков связаны с техникой диспергирования расплавов при синтезе ИАГ.

Библиографический список

1. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 9. — С. 13–18.

2. **Арсеньев, П. А.** Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / П. А. Арсеньев, Л. М. Ковба, Х. С. Багдасаров [и др.]. — М.: Наука, 1983. — С. 165.

3. **Каминский, А. А.** Лазерные кристаллы / А. А. Каминский. — М.: Наука, 1975. — 256 с.

4. **Ikesue, A.** Fabrication and optical of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state laser / A. Ikesue // J. Am. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 4. — Р. 1033.

5. **Урецкая, О. В.** Синтез наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия термохимическим методом с различными восстановителями / О. В. Урецкая, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный, А. О. Добродей // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. — 2013. — № 3. — С. 50–57.

6. New ceramics retain strength at high temperatures // Atoms Jap. — 1997. — Vol. 41, № 12. — Р. 20. (Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 5. — С. 39).

7. **Нейман, А. Я.** Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия / А. Я. Нейман, Е. В. Ткаченко, Л. А. Квичко, Л. А. Коток // Журнал неорганической химии. — 1980. — Т. 25, № 9. — С. 2340–2345.

8. **Guo, X.** Formation of yttrium aluminum perovskite and Formation of yttrium aluminum garnet by mechanical solid-state reaction / X. Guo, K. Sakurai // Jpn. J. Appl. Phys. — 2000. — Vol. 39, Pt. 1, № 3. — Р. 1230–1234.

9. **Shea, L. E.** Synthesis of red-emitting small particle size luminescent oxides using on optimized combustion / L. E. Shea, J. McKittrik, O. A. Lopez // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 12. — Р. 3257–3265.

10. **Nassar, E. J.** Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG / E. J. Nassar // J. Mater. Sci. — 2007. — Vol. 42, № 7. — Р. 2244–2249.

11. **Глушкова, В. Б.** Синтез алюмоиттриевого граната РЗЭ и иттрия при совместном осаждении гидроксидов / В. Б. Глушкова, С. Ю. Зиновьев // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1986. — Т. 22, № 7. — С. 1219–1222.

12. **Бондарь, И. А.** Редкие металлы и сплавы: Тр. ИМЕТ им. А. А. Байкова / И. А. Бондарь, Л. Н. Королева. — М., 1983. — С. 81–85.

13. **Галахов, Ф. Я.** Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1 / Ф. Я. Галахов (отв. ред.). — Л.: Наука, 1985. — С. 135.

14. **Мавашев, Ю. З.** Установка радиационного нагрева / Ю. З. Мавашев, Г. М. Арушанов // Гелиотехника. — 1993. — № 6. — С. 37–39. ■

Получено 24.01.17

© Т. П. Салихов, В. В. Кан, Э. М. Уразаева, Т. В. Саватюгина, Г. М. Арушанов, С. Н. Кан, 2017 г.

К. т. н. **А. А. Бирюкова**¹ (✉), **Т. Д. Джиеналыев**¹, **А. В. Боронина**¹,
д. т. н. **Т. А. Хабас**², д. т. н. **В. М. Погребенков**²

¹АО «Институт металлургии и обогащения», г. Алматы, Казахстан

²ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.762.14:666.368]:66.091

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОРДИЕРИТОМУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ ИЗ СЫРЬЯ КАЗАХСТАНА

Представлены результаты изучения влияния модифицирующих добавок LiF, ZnO, Ce₂O₃ на синтез и свойства кордиеритомуллитовой керамики из сырья Казахстана. Установлено, что добавки LiF, ZnO, Ce₂O₃ способствуют активации синтеза кордиеритомуллитовой керамики на основе природного сырья. Добавка LiF снижает температуру начала появления эвтектического расплава, способствующего интенсификации образования кордиерита, а ZnO и Ce₂O₃ действуют по твердофазному механизму. Введение в состав кордиеритомуллитовой керамики добавок LiF, ZnO, Ce₂O₃ в количестве 0,5–2,0 % позволило снизить температуру ее обжига и повысить плотность, прочность, химическую и термическую стойкость.

Ключевые слова: кордиеритомуллитовая керамика, модифицирующие добавки, огнеупорная глина, серпентинитовая порода.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы кордиеритомуллитовая керамика привлекает внимание научных исследователей для создания функциональной керамики с заданными свойствами и расширения областей ее применения [1–7]. Кордиерит имеет низкий ТКЛР, благодаря чему кордиеритовая керамика отлично переносит резкую смену температуры и является весьма термостойким материалом. Муллит (температура плавления 1910 °С) обладает высокими химической стойкостью и прочностью на сжатие. В этой связи привлекательными являются керамические композиции кордиеритомуллитового состава, которые сочетали бы в себе такие ценные свойства, как прочность, коррозионная и термическая стойкость.

Кордиеритосодержащие композиции широко используются в радиокерамической промышленности, в оборудовании для разлива и переработки расплавов цветных металлов как теплоизоляционный материал. Такие композиции интересны также при создании керамических фильтров для очистки горячих промышленных газов от твердых пылевидных частиц. Очищенные высокотемпературные газы будут востребованы для дальнейшего использования в технологических процессах или в теплоснабжении для бытовых нужд. Важным моментом при синтезе кордиеритомуллитовой

керамики является выбор ресурсосберегающего способа ее получения. Анализ имеющихся публикаций в этой области показал, что наиболее эффективным по-прежнему остается способ применения различных добавок-модификаторов, способствующих активации синтеза кордиеритомуллитовых композиций и снижению температуры обжига керамики.

Цель настоящей работы — выявление влияния модифицирующих добавок на активацию процессов синтеза и спекания и свойства кордиеритомуллитовой керамики на основе природного казахстанского сырья. Такие композиции будут использованы в дальнейшем для получения высокопористой проницаемой керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Химико-минеральный состав исходных материалов и структурно-фазовые преобразования при термообработке керамических композиций на основе этих материалов исследовали с привлечением химического, микроскопического, рентгеноструктурного методов анализа. Образцы керамики изготавливали с применением приемов, принятых в технологии керамических и огнеупорных материалов, а их свойства оценивали по методикам и требованиям существующих стандартов на соответствующую продукцию. Химический анализ исходного сырья проводили в специализированной лаборатории по сертифицированным методикам на современном оборудовании, микроскопические исследования проб и керамических образцов — с



А. А. Бирюкова
E-mail: biryuk.silikat@mail.ru

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

Материал	Содержание, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	$\Delta m_{\text{прк}}$
Аркалыкская глина	37,2	40,4	1,93	< 0,1	0,83	0,32	0,12	2,7	16,4
Краснооктябрьский боксит	7,6	47,8	17,30	< 0,1	1,14	0,03	0,03	3,5	22,5
Серпентинитовая порода	34,8	0,9	7,30	39,0	0,80	–	–	–	17,2

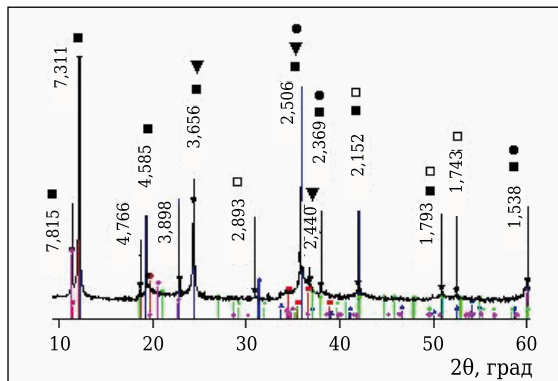


Рис. 1. Дифрактограмма пробы серпентинитовой породы: ▼ — гематит; ■ — серпентин; □ — карбонаты; ● — оливин

использованием микроскопов МИН-8 и «Olympus» в проходящем свете в иммерсионной среде и в полированных шлифах в отраженном свете с помощью программы StreamBasicR, рентгеноструктурный анализ исходного сырья и синтезированных композиций — на дифрактометре «D8 Advance» фирмы «Bruker» при $\text{Cu K}\alpha$ -излучении.

В качестве глиноземсодержащего сырья были использованы огнеупорная аркалыкская глина, боксит Краснооктябрьского месторождения, технический глинозем с содержанием Al_2O_3 97,8 % и магнийкремнийсодержащая серпентинитовая порода Кемпирсайского месторождения хромитовых руд. В качестве добавки модификаторов были применены соединения с различной валентностью катионов (LiF , ZnO , Ce_2O_3). Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1. Химико-минеральный состав магнезиально- и алюмосиликатного сырья был детально изучен ранее [8, 9].

Огнеупорная глина. Основным порообразующим минералом пробы огнеупорной глины Аркалыкского месторождения является каолинит (0,715, 0,484, 0,437, 0,357, 0,256 и 0,217 Å), в незначительном количестве присутствуют гибсит (0,484, 0,437, 0,205, 0,199 и 0,192 Å), кварц (0,334, 0,245, 0,224 и 0,199 Å) и гематит (0,436, 0,269, 0,225 и 0,216 Å). Аркалыкская глина по химическому составу представляет собой высокоосновное сырье с содержанием 48,3 % Al_2O_3 (на прокаленное вещество). По минеральному составу глина является полиминеральным сырьем, преимущественно каолинистового состава, с примесью гибсита. В грубодисперсной части в качестве непластичной примеси фиксируется присутствие кварца и гематита.

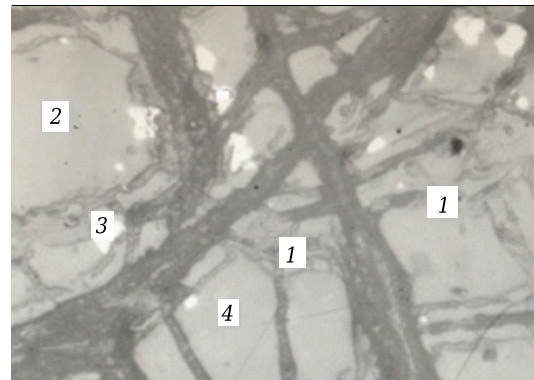


Рис. 2. Микроструктура пробы серпентинитовой породы: 1 — серпентин, 2 — карбонаты, 3 — оксиды железа, 4 — оливин. $\times 100$. Свет отраженный

Боксит. По химическому составу боксит является высокоосновным сырьем с содержанием глинозема 62 % (на прокаленное вещество), по минеральному составу — гематит-бёмит-каолинистовой породой. Отличительная особенность краснооктябрьского боксита — высокое содержание примесей железа в виде гематита (17–18 %).

Серпентинитовая порода. В работе используется как магнезиально-силикатный компонент шихты. Основными оксидами, содержащимися в пробе, являются оксиды магния и кремния (см. табл. 1). Проба серпентинитовой породы представлена основными минералами серпентинитовой группы — хризотилом и антигоритом, примесными — кварцем и гематитом (рис. 1, 2). Возможно присутствие незначительного количества карбонатных примесей. В отраженном свете серпентин представлен прозрачной анизотропной фазой с $N_m = 1,56$ с низким двупреломлением и волнистым погасанием (рис. 2). Форма зерен может быть волокнистой (хризотил) и пластинчатой (антигорит). Обе разновидности тесно перемежаются друг с другом. Из магнезиальных силикатов в незначительном количестве присутствует также оливин. Оливин — двуосный, отрицательный с $N_g = 1,671$, $N_p = 1,535$. Его зерна по периферии замещаются серпентином. В виде прожилков и отдельных включений неправильной формы присутствует белая анизотропная фаза с чуть голубоватым оттенком с кроваво-красными внутренними рефлексам — гематит (Fe_2O_3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проведения экспериментальных работ была составлена шихта, содержащая, мас. %: 30 сер-

пентинита, 60 огнеупорной глины и 10 глинозема. Шихта рассчитана на синтез керамики с теоретическим содержанием (мас. %) 70 кордиерита, 15 муллита и остальное — фазы, образованные основными компонентами шихты с участием примесных минералов сырья. В композицию вводили 1,5 % добавок-минерализаторов — соединений с различной валентностью катиона (LiF, ZnO, Ce_2O_3) для выявления влияния вида добавок на кинетику спекания и оптимальную температуру обжига кордиеритомуллитовой керамики. В качестве связки использовали раствор лигносульфоната технического плотностью 1,23 г/см³. Керамические образцы получали прессованием из полусухих масс на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа с последующим обжигом в интервале 1000–1400 °С. Образцы обжигали при каждой заданной температуре с выдержкой 1 ч. Кинетику процесса спекания оценивали по усадке образцов после обжига (рис. 3).

Форма кривых на рис. 3 показывает, что присутствие добавок щелочных металлов в композиции способствует образованию легкоплавких эвтектик, снижающих температуру синтеза керамики. Максимальная усадка образцов, содержащих LiF, наблюдается при 1200–1300 °С, затем усадка резко снижается вследствие образования

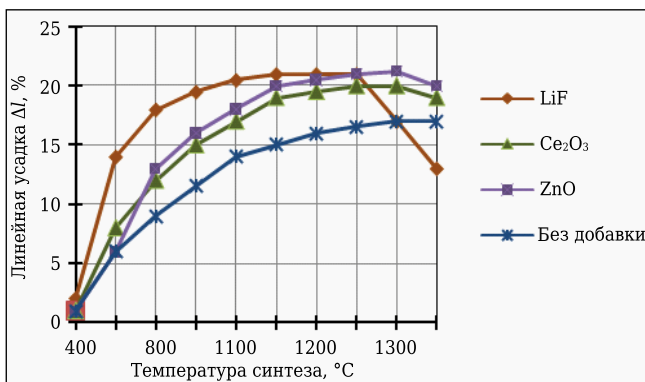


Рис. 3. Влияние вида модифицирующих добавок на кинетику процесса спекания кордиеритомуллитовой керамики

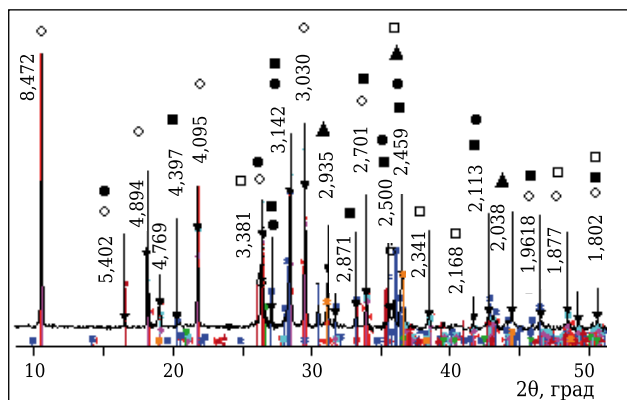


Рис. 4. Дифрактограмма композиции без добавок, обожженной при 1350 °С: ○ — кордиерит; ● — муллит; ▲ — герцинит; □ — кварц; ■ — энстатит

расплава и вспучивания керамической массы. Оптимальная температура обжига керамики с добавкой LiF составляет 1230–1250 °С. Кривые зависимости линейной усадки от температуры обжига композиций с добавками Ce_2O_3 и ZnO схожи по форме с кривой композиции без добавок. Усадка образцов с этими добавками высока, но она ниже, чем у образцов с добавкой LiF, но выше, чем у образцов без добавок. В образцах композиций, содержащих ZnO и Ce_2O_3 , отмечено незначительное снижение усадки в интервале 1300–1350 °С, однако вспучивания образцов за счет появления расплава не наблюдалось. Вероятно, снижение усадки этих образцов можно объяснить образованием новых соединений и твердых растворов [10]. Процесс спекания керамических композиций в данном случае проходит по твердофазному механизму (см. рис. 3). Максимальные показатели усадки образцов с добавками ZnO и Ce_2O_3 отмечены в интервале 1250–1300 °С. Оптимальной температурой обжига керамики с добавками ZnO и Ce_2O_3 можно считать 1260–1300 °С, а образцов без добавки 1350 °С (см. рис. 3).

Образцы с 1,5 % добавки после термообработки при 1250 °С использовали для определения фазового состава. Эталонном считали образец без добавки, обожженный при 1350 °С. На рис. 4 показана дифрактограмма образца кордиеритомуллитовой керамики без добавки. Основными фазами керамики являются кордиерит и муллит. В виде примесных минералов присутствуют кварц, клиноэнстатит или энстатит. Анализ дифрактограмм показал наибольшее содержание кордиерита в пробе, содержащей LiF. Это объясняется тем, что присутствие добавок щелочного металла в виде LiF в композиции снижает температуру появления эвтектического расплава, способствующего активации синтеза кордиерита и спеканию керамической массы с участием жидкой фазы. Полуколичественным рентгенофазовым анализом этой пробы установлено присутствие 62 % кордиерита и 18 % муллита.

На дифрактограммах композиций, содержащих Ce_2O_3 и ZnO, интенсивность рефлексов кордиерита (0,847, 0,540, 0,410, 0,303 и 0,270 Å) значительно ниже, чем в образцах с добавкой LiF, но сравнительна по величине с интенсивностью, отмеченной в композиции без добавки. Вместе с тем на этих дифрактограммах выявлено повышение интенсивности рентгеновских рефлексов муллита (0,540, 0,338, 0,314, 0,246 и 0,211 Å). Предположительно, активация процесса формирования муллитовой фазы этими добавками происходит по двухстадийному механизму. На первой стадии при разложении минералов сырья происходит, как было показано выше, образование двойных соединений муллита из каолинита и силикатов магния из серпентинита. Периклаз, освободившийся при формировании кордиерита на основе форстерита и глинозема, очевидно, ас-

симилирует ZnO с образованием твердого раствора Mg(Zn)O, который диагностируется рентгеновскими рефлексами (0,210 и 0,149 Å). Известно, что Ce_2O_3 образует силикаты [11]. Вероятно, добавки Ce_2O_3 в композициях на основе природных силикатов алюминия и магния способствуют процессу активации образования первичного муллита путем внедрения в его решетку катионов церия на стадии разложения каолинита.

Для выявления влияния количественного содержания добавок-модификаторов на синтез кордиерита в композициях на основе магни- и алюмосиликатного сырья были испытаны композиции с 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 % добавок. Кинетические кривые синтеза кордиерита в композициях с различным количеством добавок показаны на рис. 5. Относительная интенсивность рефлексов, показанная на рис. 5, определена как доля от интенсивности пика образца без добавки, обожженного при 1350 °С, как величина, пропорциональная полноте синтеза.

Результаты рентгенофазового анализа продуктов обжига композиций показали, что активация процесса синтеза кордиерита заметна даже при введении в состав шихты 0,5 % LiF. Максимальная интенсивность рентгеновских рефлексов кордиерита отмечена на дифрактограмме продуктов обжига композиции с 1,0 % LiF (см. рис. 5, а). То есть оптимальным для активации процесса синтеза кордиерита является введение в состав шихты 1,0 % LiF. Анализ дифрактограмм продуктов обжига с различным количеством добавок Ce_2O_3 по интенсивности рентгеновского рефлекса кордиерита (0,847 Å) показал, что оптимальное количество добавок составляет 1,5–2,0 % (см. рис. 5, б). Наибольшая интенсивность рефлексов кордиерита в продуктах синтеза наблюдается при введении добавки ZnO в количестве 1,0–1,5 % (см. рис. 5, в).

Для изучения влияния модифицирующих добавок на технические свойства синтезируемых композиций была составлена шихта на основе природных материалов, указанных в табл. 1, с соотношением компонентов (мас. %): 30 серпентинита + 60 огнеупорной глины + 10 боксита. В шихты вводили оптимальное количество добавок-модификаторов: 1,0 % LiF и 1,5 % Ce_2O_3 или 1,0 % ZnO (табл. 2). Керамические образцы-цилиндры диаметром 36 мм получали формованием на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа, затем они были обожжены с последующим определением технических свойств (см. табл. 2).

Таблица 2. Свойства образцов кордиеритомуллитовой керамики с модифицирующими добавками

Добавка	Температура обжига, °С	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа	Химическая стойкость, %, в растворе	
					H ₂ SO ₄	FeCl ₃
Без добавки	1350	7,8	2,4	52,4	97,4	97,7
LiF ₂	1250	2,7	2,5	103,2	97,9	97,8
Ce ₂ O ₃	1270	6,2	2,5	72,3	98,9	98,2
ZnO	1270	6,9	2,3	85,9	98,1	98,4

Установлено, что керамические образцы, содержащие добавки, обладают меньшим водопоглощением, чем образец без добавки. Причем образцы, содержащие добавку LiF, имеют более низкое водопоглощение, чем образцы с Ce_2O_3 и ZnO. Это указывает на то, что фториды щелочных элементов являются флюсующими добавками при синтезе кордиеритомуллитовой керамики на основе природного сырья. Кажущаяся плотность образцов керамики находится в пределах 2,3–2,5 г/см³, предел прочности при сжатии образцов с добавками составляет 72–103 МПа, в то время как у образцов без добавки 52 МПа. Образцы были испытаны также на коррозионную стойкость к воздействию растворов H₂SO₄ и FeCl₃. Химическая стойкость опытных кордиеритомуллитовых образцов к металлургическим растворам составляет 97–98 %.

Была изучена также зависимость линейных изменений образцов, содержащих добавки, при

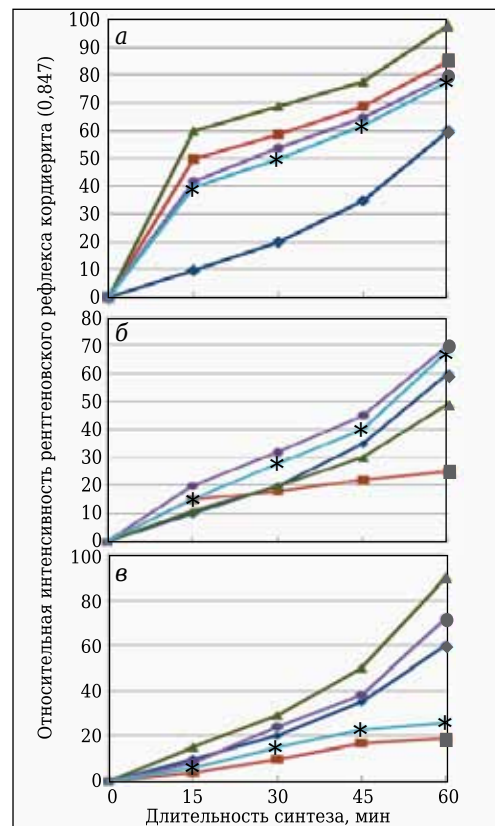


Рис. 5. Кинетические кривые синтеза кордиерита в композициях с добавками LiF (а), Ce_2O_3 (б), ZnO (в), обожженных при 1250 °С. Образцы без добавки (◆), с добавками в количестве 0,5 (■), 1,0 (▲), 1,5 (●) и 2,0 % (*)

Таблица 3. ТКЛР образцов с 1,5 % модифицирующих добавок после спекающего обжига

Добавка	ТКЛР, 10^{-6} град $^{-1}$, в интервале, °С							
	100–200	200–300	300–400	400–500	500–600	600–700	700–800	100–800
Без добавки	5,53	8,95	7,84	6,20	5,19	5,20	5,20	6,50
LiF	2,84	3,50	4,36	4,21	3,70	3,91	3,22	3,94
Ce ₂ O ₃	8,99	5,97	6,83	5,20	5,80	4,41	3,71	5,49
ZnO	8,00	1,45	12,27	1,18	6,66	6,38	6,68	8,38

нагревании до 800 °С (рис. 6) и определен ТКЛР (табл. 3). ТКЛР керамических образцов, содержащих модифицирующие добавки, ниже, чем у образца без добавки. Это указывает на то, что в структуре этих образцов содержится большее количество кордиеритовой фазы. Наибольшее изменение линейных размеров происходит в образце с добавкой ZnO, наименьшее — в образце с добавкой LiF, что подтверждает самое высокое содержание кордиерита в этом образце (см. рис. 6). Самый низкий показатель ТКЛР у образца с добавкой LiF, что является доказательством более интенсивного кордиеритообразования в этой композиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение добавок-модификаторов в керамические композиции на основе природного алюмо- и магнезиальносиликатного сырья активизирует синтез кордиерита. Причем максимальное образование кордиерита наблюдается при введении добавок 0,5–1,0 % LiF, или 1,5–2,0 % Ce₂O₃, или 1,0–1,5 % ZnO. Установлено, что активация синтеза корди-

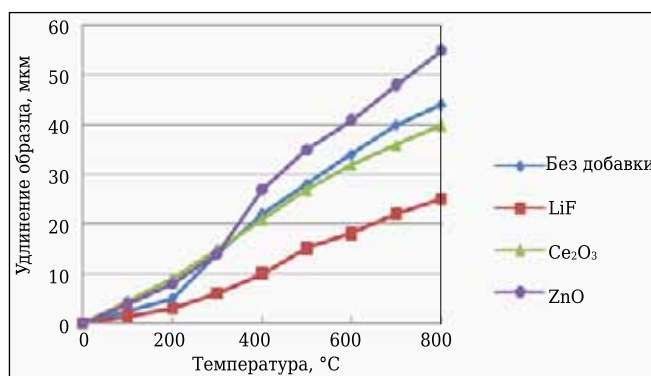


Рис. 6. Дилатометрические кривые образцов с 1,5 % модифицирующих добавок после спекающего обжига

ритомуллитовых композиций на основе природных силикатов магния и алюминия добавками LiF, ZnO и Ce₂O₃ способствует снижению температуры обжига, повышает плотность, прочность и термостойкость керамики. Предел прочности при сжатии повышается от 52 до 72–103 МПа, ТКЛР снижается от 6,5 до 3,9 в интервале 100–800 °С.

Библиографический список

1. Подболотов, К. Б. Синтез кордиеритомуллитовой керамики с применением оксидных цирконий- и алюмо-содержащих огнеупорных наполнителей / К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова, А. Т. Волочко // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 7/8. — С. 7–13.
2. Суворов, С. А. Огнеупорные материалы системы титанат алюминия – кордиерит / С. А. Суворов, А. В. Русинов, В. Н. Фищев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 8–14.
3. Белогурова, О. А. Легковесные муллитокордиеритовые материалы из кианитовой руды кейвского месторождения / О. А. Белогурова, М. А. Саварина, Т. В. Шарай // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 7/8. — С. 72–76.
4. Гусев, А. А. Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А. А. Гусев, Е. Г. Аввакумов, О. Б. Винокурова, В. П. Салостий // Стекло и керамика. — 2001. — № 1. — С. 23–25.
5. Дятлова, Е. М. Интенсификация спекания муллитокордиеритовой керамики с применением минерализаторов / Е. М. Дятлова, Г. Я. Миненкова, Т. В. Колонтаева // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 12. — С. 24–27.
6. Терещенко, И. М. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения кордиеритовой керамики / И. М. Терещенко, Р. Ю. Попов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 12. — С. 35–38.

7. Пат. 2211199 РФ. МКИ С 04 В 35/18. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики / Хабас Т. А., Костяная Е. А., Верещагин В. И., Ильин А. П., Вакалова Т. В. ; заявл. 30.04.02 ; опубл. 27.08.03, Бюл. № 24.
8. Бирюкова, А. А. Влияние фторсодержащих добавок на синтез и свойства муллитовой керамики на основе алюмосиликатного сырья Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, С. Т. Акчулакова [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2016. — № 1. — С. 80–86.
9. Бирюкова, А. А. Синтез кордиеритомуллитовой керамики с заданным фазовым составом на основе сырья Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, Е. С. Меркибаев [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. — 2016. — № 2. — С. 88–94.
10. Бирюкова, А. А. Влияние модифицирующих добавок на процессы спекания магнезиальносиликатных композиций на основе серпентинитов Казахстана / А. А. Бирюкова, Т. А. Тихонова, А. В. Боронина // Комплексное использование минерального сырья. — 2011. — № 6. — С. 60–67.
11. Торопов, Н. А. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Т. 3. ; под ред. Н. А. Торопова, В. П. Барзакского, В. В. Лапина [и др.]. — Л. : Наука, 1972. — 448 с. ■

Получено 25.11.16

© А. А. Бирюкова, Т. Д. Джиенальев, А. В. Боронина, Т. А. Хабас, В. М. Погребенков, 2017 г.

Янмин Чэнь, И Фэн (✉), Юйцин Ван, Фэй Мо, Ган Цянь, Дунбо Юй,
Вэньхун Лю, Сюэбинь Чжан

Хэфэйский технологический университет, школа материаловедения
и технологии материалов, г. Хэфэй, Китай

УДК 661.666.23:[666.3:546.6-31].017:620.173.251(510)

ЭФФЕКТИВНОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3

Композиты на основе Al_2O_3 , армированные многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ/ Al_2O_3), получены горячим прессованием, исследованы их механические свойства. Добавка МУНТ в количестве 1,5 мас. % в матрицу Al_2O_3 значительно повышает предел прочности при изгибе (403,6 МПа) и трещиностойкость ($4,21 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) композитов, что эквивалентно одновременному увеличению этих показателей на 38 и 35 % соответственно. Установлено, что в структуре композитов МУНТ/ Al_2O_3 МУНТ однородно диспергированы и прочно встроены в матрицу Al_2O_3 благодаря электростатическому взаимодействию между МУНТ и Al_2O_3 . В результате этого достигается значительное повышение прочности на изгиб и трещиностойкости. Основной механизм упрочнения композитов — выдергивание МУНТ из матрицы, образование мостиковых связей МУНТ и отклонение трещин.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), композиты на основе Al_2O_3 , механические свойства, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические изделия на основе Al_2O_3 широко применяются в различных отраслях промышленности, поскольку обладают превосходной твердостью, сопротивлением истиранию, механической прочностью, электро- и теплоизоляционными свойствами [1, 2]. Однако проблема низкой вязкости разрушения (трещиностойкости) затрудняет широкое применение этих изделий в качестве передовых конструкционных материалов.

С момента открытия С. Иидзимой в 1991 г. углеродных нанотрубок (УНТ) они считаются перспективными армирующими элементами для традиционных композитных материалов благодаря чрезвычайно высокой прочности на разрыв, хорошей гибкости и превосходным электрическим и тепловым свойствам, а также низкой плотности [3–15]. УНТ добавляют в полимерную матрицу для улучшения физико-механических свойств композитов [16–18], введение УНТ в керамическую матрицу может повысить трещиностойкость керамики на основе Al_2O_3 .

Однако из-за неоднородного диспергирования УНТ или слабых связей на границе раздела между УНТ и матрицей Al_2O_3 керамические изделия, армированные УНТ, пока не продемонстрировали значительного улучшения механи-

ческих свойств. В композитах УНТ/SiC, полученных горячим прессованием при 2000 °C (25 МПа в среде Ar в течение 1 ч), достигли лишь 10 %-ного увеличения трещиностойкости по сравнению с трещиностойкостью монолитного SiC [19]. В композитах УНТ/Fe- Al_2O_3 получено однородное диспергирование УНТ в спеченную алюмооксидную матрицу, однако трещиностойкость композита немного уменьшилась из-за несовместимости используемых УНТ с керамической матрицей [20]. В композите с матрицей из 10 об. % одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и Al_2O_3 , полученном искровым плазменным спеканием (spark plasma sintering — SPS), трещиностойкость осталась неудовлетворительной из-за недостаточной связи между ОУНТ и алюмооксидной матрицей [21]. При получении композитов смешением обработанных кислотами МУНТ и Al_2O_3 в порошкообразной форме в процессе измельчения в шаровой мельнице, а затем горячим прессованием смеси при 1600 °C в течение 1 ч добились лишь 13 %-ного увеличения предела прочности при изгибе по сравнению с прочностью монолитного нанокристаллического Al_2O_3 [22]. Основная проблема при этом — неоднородное диспергирование УНТ в матрице.

Авторы настоящей статьи получили композиты УНТ/ Al_2O_3 по технологии адсорбции с переносом заряда. УНТ были модифицированы смесью серной и азотной кислот для присоединения функциональных групп $COOH^-$, притягивающих положительно заряженные частицы Al_2O_3 за счет



И Фэн

E-mail: fyhfut@163.com

электростатических сил. В результате УНТ оказались однородно диспергированы в матрице; улучшилась совместимость на границе раздела УНТ и керамической матрицы. Кроме того, кислотная обработка обеспечила шероховатость поверхности УНТ, что усложнило их выдергивание. Однородное диспергирование УНТ и прочная связь на границе раздела позволили одновременно увеличить прочность на изгиб и трещиностойкость композита, в отличие от предыдущих исследований, в результате которых удалось повысить лишь трещиностойкость [22, 23]. В настоящей работе сочетание химически модифицированных УНТ с технологией адсорбции и переносом заряда демонстрирует альтернативный способ применения УНТ в композитах на основе армированной керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

МУНТ диаметром 20–40 нм (чистота 95 %) для исследования были предоставлены компанией «Shenzhen Nanotech Co.», Ltd. Порошки чистого алюминия со средним размером частиц 500 нм (чистота 99,9 %) были приобретены у компании «Hefei Nanotech Co.», Ltd. Для удаления примесей и модифицирования поверхности МУНТ исходные МУНТ обрабатывали смесью 98 %-ной H_2SO_4 и 68 %-ной HNO_3 (в объемном соотношении 3:1) с последующим ультразвуковым перемешиванием и нагревали при 110 °С в течение 20 мин на масляной бане. Затем осадок фильтровали, несколько раз промывали дистиллированной водой до полного удаления кислот и высушивали при 120 °С. В конечном счете были получены МУНТ, прошедшие кислотную обработку.

Для получения хорошо диспергированных, обработанных кислотами МУНТ в алюмооксидной матрице применяли подход, основанный на электростатическом притяжении. В типичном случае подготовки к эксперименту порошки Al_2O_3 помещали в деионизированную воду с добавкой 35 %-ной соляной кислоты, чтобы довести pH раствора до 4, с последующим перемешиванием в течение 30 мин. Затем в раствор вводили обработанные кислотой МУНТ и смесь перемешивали в течение 30 мин, а затем полностью высушивали в печи. В полученную смесь добавляли MgO и Y_2O_3 в качестве интенсификаторов спекания; горячее прессование проводили в графитовой форме диаметром 45 мм при 1600 °С в течение 1 ч под дав-

лением 30 МПа. Плотность спеченных образцов определяли методом Архимеда с использованием деионизированной воды в качестве иммерсионной среды. Твердость измеряли с применением алмазного индентора Виккерса при нагрузке 10 кг, прикладываемой к полированной поверхности на 15 с, трещиностойкость — путем непосредственного измерения трещин (метод DCM), предел прочности при изгибе — в системе с трехточечным изгибом. Микроструктуру образцов изучали методами автоэлектронной сканирующей микроскопии (FESEM) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные УНТ всегда подвергаются агрегации из-за высокого относительного удлинения и больших ван-дер-ваальсовых сил между ними [24], что приводит к неоднородному диспергированию в матрице. Для решения этой проблемы исходные МУНТ обрабатывали смесью серной и азотной кислот, что также уменьшало их длину. Кроме того, кислотная обработка позволяла получить функциональные группы $COOH^-$ на поверхности МУНТ в результате реакции между азотной кислотой и УНТ, а серная кислота, используемая в качестве катализатора для поглощения влаги, увеличивала скорость этой реакции. На рис. 1 показаны ТЭМ-изображения МУНТ, исходных и обработанных кислотами. Исходные МУНТ переплетены между собой и проявляют морфологические признаки агломератов (см. рис. 1, а), а МУНТ после кислотной обработки хорошо диспергированы и характеризуются сравнительно низким относительным удлинением (см. рис. 1, б). Кроме того, поверхность отдельных исходных МУНТ гладкая и имеет коаксиальную графито-

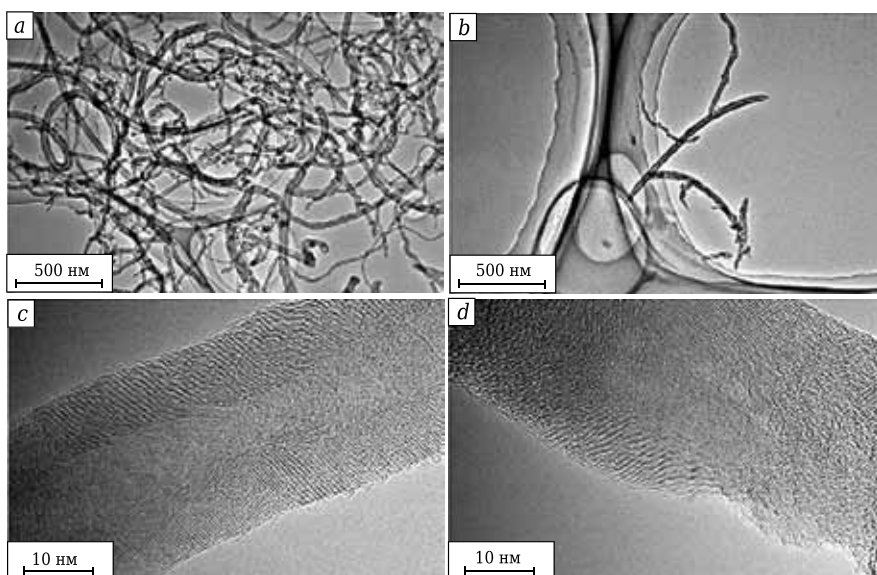


Рис. 1. ТЭМ-изображения МУНТ: а — исходные; б — после кислотной обработки; с — отдельные исходные; д — отдельные после кислотной обработки

вую структуру (см. рис. 1, с), а поверхность отдельных МУНТ после кислотной обработки (см. рис. 1, d) шероховатая, с нанодфектами.

На рис. 2 показан спектр МУНТ, полученный в результате рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектр пиков C_{1s} исходных МУНТ (см. рис. 2, a) содержит три пика с центрами при 284,4 (C–C), 285,4 (C–OH) и 290,8 эВ (C–CO₃). В МУНТ после кислотной обработки возникает отчетливый пик на уровне 288,9 эВ (см. рис. 2, b), что соответствует функциональным группам COOH⁻. Кроме того, отмечается рост высоты пика на уровне 285,4 эВ, что служит подтверждением увеличения содержания кислородосодержащих групп. По данным РФЭС, содержание кислорода на поверхности УНТ варьируется от 2,16 до 11,81 ат. %. Отрицательно заряженные функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные) обеспечивают гидрофильность МУНТ, а также притягивают положительно заряженные частицы Al₂O₃ за счет электростатических сил в кислой среде, что приводит в результате к однородному диспер-

гированию МУНТ в матрице Al₂O₃ и улучшению совместимости поверхностей МУНТ и матрицы.

На рис. 3 показаны рентгенограммы образцов с различными компонентами после спекания при 1600 °С. Никакой другой новой фазы не наблюдается (см. рис. 3, a); это указывает на то, что в процессе спекания химическая реакция между УНТ и матрицей Al₂O₃ отсутствует, и УНТ сохраняются в матрице. Кроме того, пики Al₂O₃ смещаются (см. рис. 3, b) при введении УНТ в матрицу; это можно объяснить остаточными напряжениями, вызванными встраиванием УНТ в керамическую матрицу. Как известно, разные ТКЛР УНТ и Al₂O₃ обуславливают появление остаточных напряжений в композитах в процессе горячего прессования, в результате чего кристаллическая решетка Al₂O₃ искажается, что видно на рентгенограмме (см. рис. 3).

Физико-механические свойства композитов приведены в таблице. Относительная плотность чистого Al₂O₃ (99,3 %) близка к теоретической, а относительная плотность композитных материалов уменьшается с ростом содержания УНТ из-за

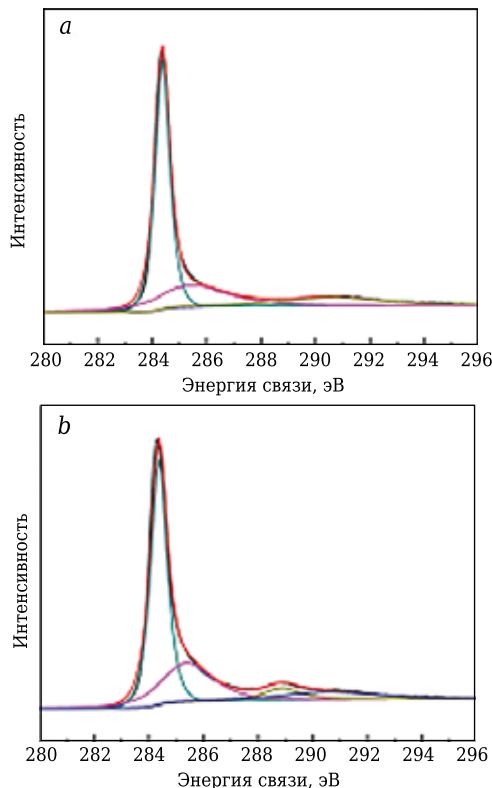


Рис. 2. Деконволюция спектра пиков C_{1s} исходных МУНТ и после кислотной обработки

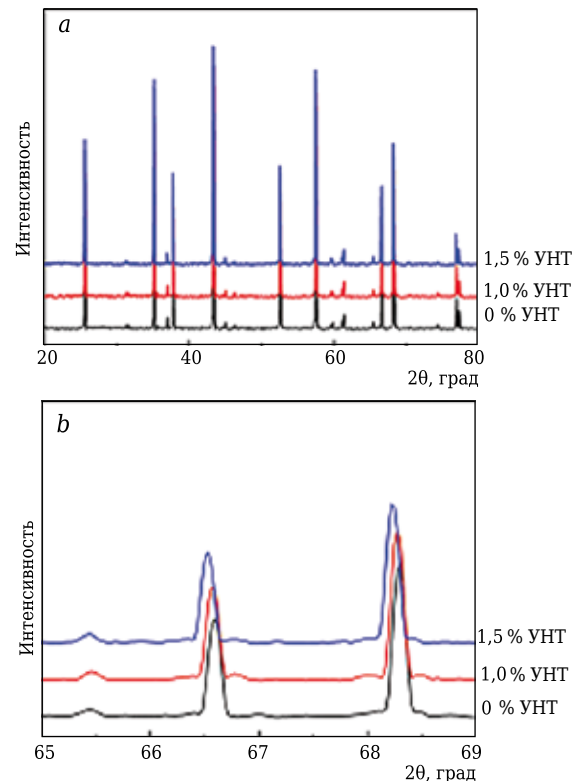


Рис. 3. Рентгенограммы чистого Al₂O₃ и композитов УНТ/Al₂O₃

Физико-механические свойства композитов УНТ/Al₂O₃

Материал	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
Al ₂ O ₃ (монокристаллический)	99,3	17,9	292,8	3,11
Al ₂ O ₃ – 1 мас. % МУНТ	98,9	16,8	359,3	3,72
Al ₂ O ₃ – 1,5 мас. % МУНТ	98,2	16,2	403,6	4,21
Al ₂ O ₃ – 2 мас. % МУНТ	97,8	14,8	383,2	3,78
Al ₂ O ₃ – 3 мас. % МУНТ	96,0	13,1	337,3	3,54

наличия УНТ на границах зерен, что препятствует дальнейшему уплотнению этих материалов. Композит 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 демонстрирует наиболее высокие предел прочности при изгибе (403,6 МПа) и трещиностойкость ($4,21 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$), что эквивалентно увеличению этих показателей на 38 и 35 % соответственно по сравнению с показателями чистого Al_2O_3 . Значительное увеличение прочности на изгиб обусловлено армированием мелких зерен и образованием мостиковых связей УНТ, а причина повышения трещиностойкости заключается в образовании мостиковых связей МУНТ и отклонении трещин. Однако при введении в матрицу Al_2O_3 3 мас. % УНТ механические свойства композита резко ухудшаются из-за агрегации УНТ.

На рис. 4 показано FESEM-изображение чистого Al_2O_3 и композита 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 . На рис. 4, *a* видно характерное растрескивание чистого Al_2O_3 . В то же время УНТ встраиваются в матрицу композита 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 однородно, что указывает на неясную морфологию перехода разрушения от межзеренного излома в чистом Al_2O_3 к трансзеренному излому в композитах (см. рис. 4, *b*) [23]. Очевидно, что средний размер зерен композита (~1 мкм) намного меньше, чем у чистого Al_2O_3 (~2 мкм), из-за присутствия на границах зерен Al_2O_3 УНТ, которые препятствуют росту этих зерен в процессе спекания. Следует отметить, что мелкозернистая структура композита обеспечивает повышение прочности [21] в соответствии с полученными механическими свойствами, обсуждаемыми выше. FESEM-изображение композита также свидетельствует о том, что УНТ встраиваются в зерна Al_2O_3 и располагаются на границах зерен (см. рис. 4, *c*), обуславливая повышение трещиностойкости и прочности на изгиб. После растрескивания композита вы-

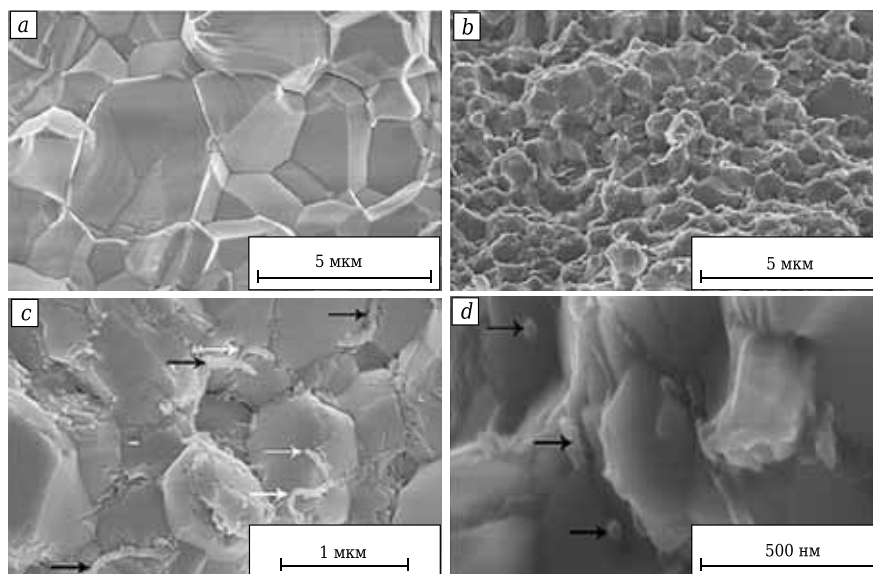


Рис. 4. FESEM-изображения чистого Al_2O_3 и композита 1,5 мас. МУНТ / Al_2O_3 : *a* — чистый Al_2O_3 ; *b* — УНТ, диспергированные в матрице Al_2O_3 ; *c* — УНТ, встроенные в зерна Al_2O_3 (белые стрелки) и расположенные на границах зерен (черные стрелки); *d* — УНТ, выдернутые из композита

дернутые УНТ укорачиваются (см. рис. 4, *d*) из-за образования соответствующих связей между матрицей и УНТ, что затрудняет их выдергивание. Кроме того, шероховатая поверхность УНТ после кислотной обработки также препятствует их выскальзыванию из композитной матрицы. Таким образом, прочные связи на границе раздела могут максимально увеличить вклад УНТ в улучшение механических свойств композита.

На рис. 5 показаны трещины композитов 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 после измерения с использо-

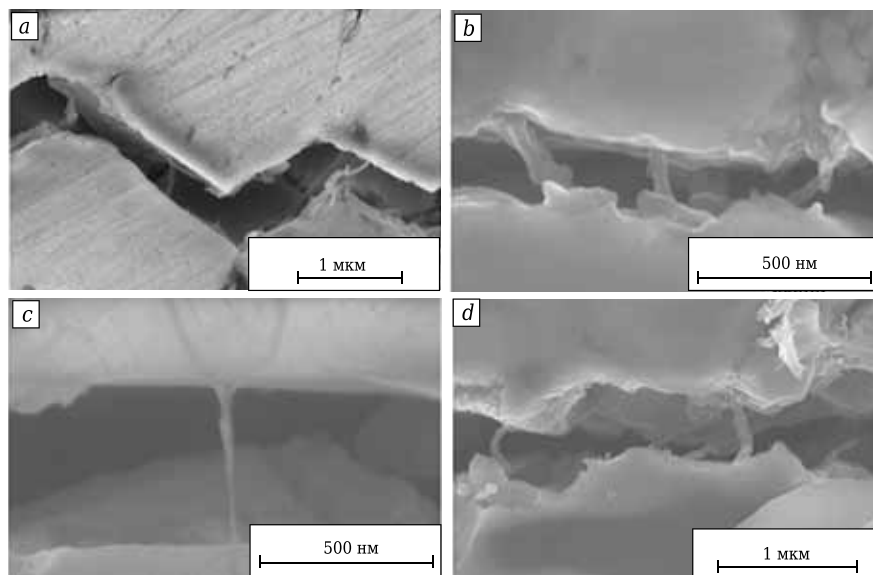


Рис. 5. FESEM-изображения трещин композита 1,5 мас. МУНТ/ Al_2O_3 после индентирования: *a* — образование мостиковых связей УНТ и отклонение трещин; *b* — прочная связь между УНТ и матрицей Al_2O_3 ; *c* — упругая деформация УНТ; *d* — разрушившиеся УНТ

ванием индентора по Виккерсу. УНТ однородно диспергированы в направлении распространения трещины матрицы, и трещина отклоняется вдоль непрерывной границы раздела между УНТ и матрицей (см. рис. 5, а) в результате однородного диспергирования УНТ в матрице. На рис. 5, б УНТ образуют надежное мостиковое соединение между двумя частями композита, разделенными трещиной, что обеспечивает эффективный перенос нагрузки от матрицы к УНТ, препятствуя тем самым раскрытию и росту трещины. На рис. 5, с показано, что для УНТ предпочтительна упругая деформация, чем выдергивание в зоне прохождения трещины, из-за прочной связи между УНТ и Al_2O_3 . Прочные связи на границе раздела обусловлены одновременно химическим и физическим факторами. Модификация поверхности с химической точки зрения может повысить совместимость на границе раздела, а шероховатая поверхность УНТ в результате кислотной обработки дает физический эффект, повышая сопротивление выдергиванию. Как показано на рис. 5, д, некоторые УНТ, образующие мостиковые связи, даже создают разлом в направлении распространения трещины. Это дополнительно подтверждает, что предлагаемый авторами настоящей статьи способ обеспечивает прочные связи на границе раздела между УНТ и алюмооксидной матрицей. Процесс разрушения УНТ требует больше энергии при распространении трещины, в результате чего наблюдается дополнительное повышение трещиностойкости. В заключение следует отметить, что образование мостиковых связей УНТ и отклонение трещин играют важ-

ную роль в увеличении прочности на изгиб и трещиностойкости композитов УНТ/ Al_2O_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования получены композиты МУНТ/ Al_2O_3 с однородным распределением УНТ. Кислотная обработка УНТ приводит к появлению отрицательно заряженных функциональных групп на поверхности, которые притягивают положительно заряженный Al_2O_3 для достижения равномерного диспергирования УНТ в композите под действием электростатических сил. УНТ оказались прочно встроенными в матрицу Al_2O_3 ; надежные связи между ними на границе раздела способствуют эффективному переносу нагрузки от матрицы к УНТ и затрудняют выдергивание УНТ, что приводит к улучшению механических свойств композитов. Композит 1,5 мас. % МУНТ/ Al_2O_3 демонстрирует наиболее высокие предел прочности при изгибе (403,6 МПа) и трещиностойкость (4,21 МПа·м^{1/2}) по сравнению с чистым Al_2O_3 в результате выдергивания УНТ из матрицы, образования мостиковых связей УНТ и отклонения трещин. В дальнейшем планируется определить другие важные свойства композитов МУНТ/ Al_2O_3 и тщательно исследовать границу раздела между УНТ и керамической матрицей.

Данная работа была выполнена при поддержке со стороны Программы высокотехнологичных научно-исследовательских проектов Китая (863)2013AA051402.

Библиографический список

1. **Ohnabe, H.** Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components. Part A / H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka [et al.] // Appl. Sci. Manuf. — 1999. — Vol. 30. — P. 489–496.
2. **Ighodaro, O. L.** Fracture toughness enhancement for alumina systems: a review / O. L. Ighodaro, O. I. Okoli // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2008. — № 5. — P. 313–323.
3. **Zhou, O.** Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes / O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao [et al.] // Acc. Chem. Res. — 2002. — Vol. 35. — P. 1045–1053.
4. **Salvetat, J. P.** Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes / J. P. Salvétat, A. J. Kulik, J. M. Bonard [et al.] // Adv. Mater. — 1999. — Vol. 11. — P. 161–165.
5. **Salvetat, J. P.** Mechanical properties of carbon nanotubes / J. P. Salvétat, J. M. Bonard, N. Thomson [et al.] // Appl. Phys., A. — 1999. — Vol. 69. — P. 255–260.
6. **Walters, D.** Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes / D. Walters, L. Ericson, M. Casavant [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1999. — Vol. 74. — P. 3803–3805.
7. **Ruoff, R. S.** Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes / R. S. Ruoff, D. C. Lorents // Carbon. — 1995. — Vol. 33. — P. 925–930.
8. **Vaccarini, L.** Mechanical and electronic properties of carbon and boron-nitride nanotubes / L. Vaccarini, C. Goze, L. Henrard [et al.] // Carbon. — 2000. — Vol. 38. — P. 1681–1690.
9. **Iijima, S.** Structural flexibility of carbon nanotubes / S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc // J. Chem. Phys. — 1996. — Vol. 104. — P. 2089–2092.
10. **Huang, J.** Superplastic carbon nanotubes / J. Huang, S. Chen, Z. Wang [et al.] // Nature. — 2006. — Vol. 439. — P. 281.
11. **Iijima, S.** Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // Nature. — 1991. — Vol. 354. — P. 56–58.
12. **Treacy, M.** Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes / M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson // Nature. — 1996. — Vol. 381. — P. 678–680.
13. **Salvetat, J. P.** Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes / J. P. Salvétat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — P. 944.

14. **Yu, M. F.** Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties / *M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff* // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84. — P. 5552.
15. **Yu, M. F.** Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load / *M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer* [et al.] // *Science.* — 2000. — Vol. 287. — P. 637–640.
16. **Ajayan, P. M.** Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness / *P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio* // *Adv. Mater.* — 2000. — Vol. 12. — P. 750–753.
17. **Curran, S. A.** A composite from poly (*m*-phenylenevinylene-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and carbon nanotubes: A novel material for molecular optoelectronics / *S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau* [et al.] // *Adv. Mater.* — 1998. — Vol. 10. — P. 1091–1093.
18. **Sandler, J.** Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties / *J. Sandler, M. Shaffer, T. Prasse* [et al.] // *Polymer.* — 1999. — Vol. 40. — P. 5967–5971.
19. **Ma, R.** Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic / *R. Ma, J. Wu, B. Wei* [et al.] // *J. Mater. Sci.* — 1998. — Vol. 33. — P. 5243–5246.
20. **Laurent, C.** Carbon nanotubes-Fe-Alumina nanocomposites. Part II. Microstructure and mechanical

properties of the hot-pressed composites / *C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1998. — Vol. 18. — P. 2005–2013.

21. **Wang, X.** Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites / *X. Wang, N. P. Padture, H. Tanaka* // *Nat. Mater.* — 2004. — № 3. — P. 539–544.

22. **Wei, T.** A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness / *T. Wei, Z. Fan, G. Luo, F. Wei* // *Mater. Lett.* — 2008. — Vol. 62. — P. 641–644.

23. **Ahmad, I.** Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations / *I. Ahmad, M. Unwin, H. Cao* [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 70. — P. 1199–1206.

24. **Zhang, S. C.** Pressureless sintering of carbon nanotube-Al₂O₃ composites / *S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, E. J. Yablowsky* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30. — P. 1373–1380. ■

Получено 24.02.16

© Янмин Чэнь, И. Фэн, Юйцин Ван, Фэй Мо, Ган Цянь, Дунбо Юй, Вэньхун Лю, Сюэбинь Чжан, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



9-я Европейская конференция металлургов

25–28 июня 2017 г. | г. Лейпциг, Германия

Тематика

- Алюминий, легкие металлы, медь, свинец, цинк
- Драгоценные металлы
- Редкие металлы
- Стратегические металлы
- Утилизация / переработка отходов
- Пирометаллургия
- Побочные продукты
- ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
- Новые технологические процессы
- Защита окружающей среды
- Стратегия ресурсосбережения
- Аналитика, качество
- Экономические перспективы



www.emc.gdmb.de

Д. Ю. Синицын (✉), к. т. н. В. Н. Аникин, С. А. Еремин, А. Г. Юдин

ФГАОУ ВО НИТУ «МИСЦ», Москва, Россия

УДК 669.056.9:[621.793.7:533.9

ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $ZrO_2-Y_2O_3$ И $Al_2O_3-TiO_2$ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА УУКМ

Проведено осаждение жаростойких покрытий на углерод-углеродный композиционный материал с предварительно нанесенным барьерным слоем ZrN и подслоем NiCoCrAlY. Нанесение барьерного слоя и подслоя проводили ионно-плазменным напылением, а осаждение жаростойких покрытий — атмосферно-плазменным напылением в токе аргона. Получены образцы с покрытиями четырех составов: 1 — $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$, 2 — $(ZrO_2 + 8\% Y_2O_3) 20\% + MoSi_2 80\%$, 3 — $(ZrO_2 + 8\% Y_2O_3) 10\% + MoSi_2 90\%$, 4 — $Al_2O_3 + TiO_2$ + модифицирующая добавка. Образцы подверглись испытанию на жаростойкость в потоке кислородно-ацетиленовой горелки при 2100 °С в течение 20 с. Образец с жаростойким покрытием состава 1 не выдержал испытаний, образцы с жаростойкими покрытиями составов 2–4 показали отличные результаты даже после нескольких циклов испытаний.

Ключевые слова: атмосферное плазменное напыление, углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), жаростойкость, ионно-плазменное напыление.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время уделяется большое внимание созданию защиты высоконагруженных деталей летательных и космических аппаратов, которые подвергаются нагреву и механическим нагрузкам в атмосфере при скорости полета более 5 Махов. В качестве отдельных элементов конструкций все большее распространение получают углеродные волокна и изготовленный из них углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ). Однако при всех достоинствах (высокой удельной прочности, жесткости при низкой плотности, модуле упругости 12,8 ГПа и ТКЛР $< 5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) УУКМ активно окисляется кислородом [1, 2].

Возникает потребность в защитном покрытии, способном работать при высоких температурах. Согласно критерию Кинджери термостойкость тем выше, чем выше предел прочности покрытия при действии растягивающих напряжений и его теплопроводность и ниже ТКЛР и модуль Юнга. Кроме того, отражению теплового потока и повышению термостойкости способствует образование стеклофазы в процессе эксплуатации.

Исходя из имеющихся требований и свойств материалов, в том числе теплопроводности, было принято решение использовать многослойное защитное покрытие из тугоплавких соединений с высокой теплопроводностью в сочетании с не-

высоким значением ТКЛР, которым удовлетворяют покрытия на основе тугоплавких оксидов циркония и гафния. Для диоксида циркония, обладающего высокими пределами прочности при изгибе и сжатии и ударной вязкостью, важную роль играет фазовое состояние, так как цирконий и его оксид являются полиморфными и имеют три фазы: стабильную моноклинную α , метастабильную тетрагональную β и нестабильную кубическую γ . Тетрагональная фаза наиболее прочная и имеет наибольшую ударную вязкость. Ее получают частичной стабилизацией ZrO_2 2–3 % Y_2O_3 , что позволяет получить керамику полностью из мелких метастабильных тетрагональных частиц, а с ростом доли тетрагональной фазы повышается трансформационная прочность [3]. Переход из тетрагональной фазы в моноклинную идет под действием деформации. Объемные изменения, сопровождающие полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, приводят к возникновению в структуре значительных напряжений, которые, взаимодействуя с остаточными напряжениями, вызывают торможение фазовых переходов и образование своеобразного гистерезиса. На температуру петли гистерезиса существенно влияют примеси, дефекты структуры и другие факторы, которые вызывают колебание температур начала и конца превращения в цикле нагрева и охлаждения соответственно. Образованию тетрагональной фазы способствуют мелкий размер частиц и добавление Y_2O_3 . Увеличение стабильности идет за счет уменьшения величины исходных зерен. Скопления зерен образуются в более мелких зернах. Ограничение частиц циркония идет окружающим материалом. Частицы ZrO_2 должны быть меньше определенного размера [4].



Д. Ю. Синицын
E-mail: sindime@list.ru

При плазменном напылении в покрытии системы $ZrO_2-Y_2O_3$ присутствует в связи с высокой скоростью напыления непревращенная тетрагональная фаза, наличие которой для плазменно-напыленных покрытий является весьма желательным, так как превращение идет не по мартенситному механизму [5]. Наиболее часто применяют покрытия $ZrO_2-Y_2O_3$ на основе ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 , с нанесенным подслоем $MeCrAlY$, где $Me - Ni, Co$. Популярна также керамика, полученная алитированием поверхности с образованием Al_2O_3 , со связующим слоем $MeCrAlY$ и внешним слоем $ZrO_2-Y_2O_3$ [3], теплозащитное электропроводящее покрытие углеродных волокон и тканей [6]. Также это керамическое термобарьерное покрытие из HfO_2 (имеющего сходные свойства с ZrO_2), стабилизированного Y_2O_3 , с плакированным никелем вольфрамом с подслоем нихрома [7].

Недостатком покрытия является возникновение термических напряжений, приводящих к растрескиванию и последующему разрушению покрытия [8]. Кроме того, внешний слой и подложка имеют разные ТКЛР [9]. В меньшей степени этот недостаток присущ керамике состава $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$. Твердость такой керамики больше, чем у материала из чистого ZrO_2 , за счет вклада высокотвердого Al_2O_3 ; то же справедливо и для теплопроводности. Происходит также уменьшение пористости от 23,8 до 18 % и размера зерен за счет стабилизации одной из фаз [10].

Керамика на основе Al_2O_3 отличается высокой твердостью, низкой прочностью, высоким модулем упругости [11], ее недостаток — низкая трещиностойкость. Покрытия на основе Al_2O_3 и часто распространенные покрытия системы $Al_2O_3-TiO_2$ с различными добавками, где одной из кристаллических фаз является $\alpha-Al_2O_3$, являются довольно хрупкими. Добавки незначительно уменьшают хрупкость, зато снижают максимальную температуру эксплуатации покрытия [12].

Для устранения этих недостатков и получения высокой адгезии к подложке необходимо подобрать такие материалы, которые имеют наиболее близкий ТКЛР к ТКЛР УУКМ, относительно высокую теплопроводность, способны образовывать химическую связь с подложкой (без нежелательных хрупких фаз) и иметь способность к самозалечиванию, что характерно для покрытий, в которых в процессе эксплуатации образуется стеклофаза. Поэтому в качестве покрытий рассматривались композиции, содержащие в своем составе соединения, при разложении которых образуется жидкое стекло: 1 — $ZrO_2 + 8 \% Y_2O_3$, 2 — $ZrO_2 + 8 \% Y_2O_3 + 80 \% MoSi_2$, 3 — $ZrO_2 + 8 \% Y_2O_3 + 90 \% MoSi_2$, 4 — $Al_2O_3 + TiO_2 +$ модифицирующая добавка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Технология

В процессе нанесения были применены атмосферное плазменное напыление (АПН) для внешнего слоя и ионно-плазменное напыление (ИПН) для нижнего. Предварительно перед ИПН и АПН все образцы были отожжены в вакуумной печи при 1200 °С с выдержкой 1,5 ч для снятия термических напряжений. Нанесение нижнего слоя нитрида циркония толщиной 20–30 мкм методом ИПН проводили на установке ионно-плазменного напыления ННВ6.6-И1 на прямоточном катоде при токе 90 А, напряжении 1,5 кВ в течение 1,5 ч. АПН выбрано, исходя из того, что его достоинствами являются универсальность и возможность изменять физико-механические свойства получаемого покрытия, наносить практически любые материалы и их сочетания, в том числе многослойные покрытия. Высокочастотный генератор-осциллятор пробивает газовый промежуток между торированным катодом и анодом, при этом возникает плазменный факел. Порошок подается в плазменную струю, расплавляется и осаждается на подложку. За счет этого добиваются высокого механического сцепления покрытия с подложкой. Принцип работы установки и ее основные элементы показаны на рис. 1. Сначала методом АПН на покрытый нитридом циркония образец УУКМ был нанесен термобарьерный слой (под-

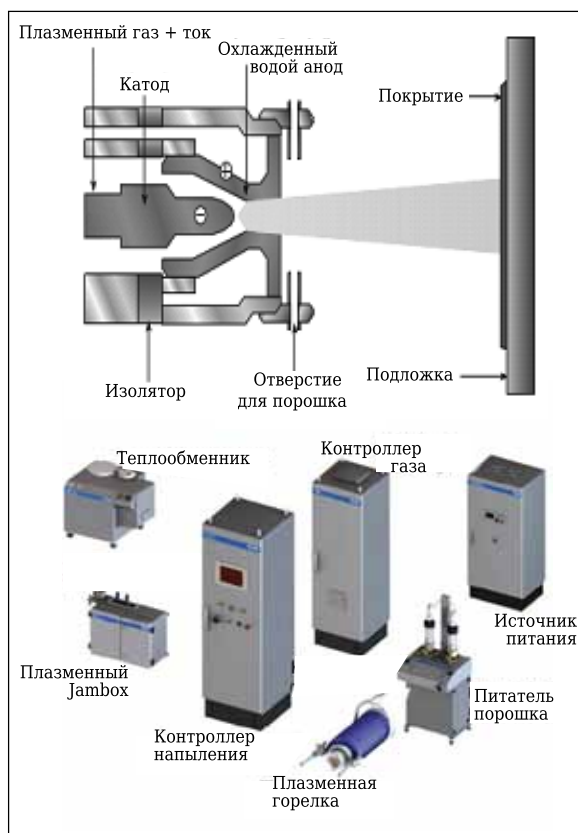


Рис. 1. Принцип работы установки и ее основные элементы

слой) $MeCrAlY$, где Me — Ni, Co. Затем этим же методом наносили покрытия составов 1–4 в одном технологическом цикле.

Атмосферное плазменное напыление проводили для всех образцов при расстоянии от сопла для всех покрытий 130 мм, скорости подачи аргона 35 л/мин и водорода 30 л/мин при линейной скорости движения плазмотрона по образцу 75 м/мин, скорости подачи порошка 40 г/мин и токе 600 А. Для изучения образцов последовательно

анализировали снимки микроструктуры, проводили элементный (в том числе энергодисперсионный), фазовый и рамановский анализы.

Методы исследования

Были подготовлены поперечные шлифы УУКМ с покрытиями, для этого использовали наждачную бумагу марок P22 и P240.

Структуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе EOL JSM 7600F при ускоряющем напряжении 20 кВ, построение карт распределения элементов по поверхности также проводили в EOL JSM 7600F с использованием рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора «Noran System SIX». Фазовый анализ был проведен при $Cr K_{\alpha}$ -излучении на рентгеновском дифрактометре «Дифей 401», элементный анализ — на рентгеновском аналитическом микрозонд-микроскопе РАМ 30-р. Был проведен дополнительный рамановский анализ на рамановском дисперсионном микроскопе марки «Thermo DXR» при излучении с длиной волны 780 нм при двух увеличениях на разных участках поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ микрофотографий покрытия

Микрофотографии боковой поверхности и поверхности покрытий показаны на рис. 2–5. Из рис. 2 видно, что покрытие состава 1 состоит из мелких, в основном твердых, местами оплавленных частиц. Имеются многочисленные поры малых и отдельных крупных размеров; прослеживается сетка трещин, по-видимому, связанная с остаточными термическими напряжениями и неполной стабилизацией полиморфного ZrO_2 . Покрытие довольно шероховатое. Толщина покрытия, измеренная по фотографии, 525 мкм (что также может быть причиной растрескивания).

В образце с покрытием состава 2 с 80 мас. % $MoSi_2$ (рис. 3) обнаружены твердые мелкие частицы с локальными областями оплавленных частиц и аналогичным образцу с покрытием состава

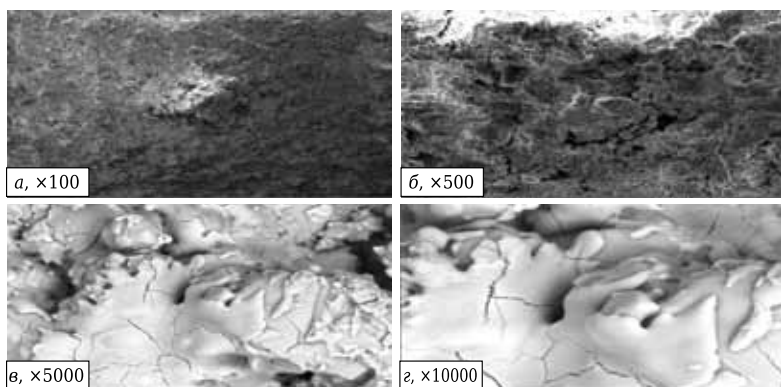


Рис. 2. Микрофотографии образца с покрытием состава 1 при разном увеличении

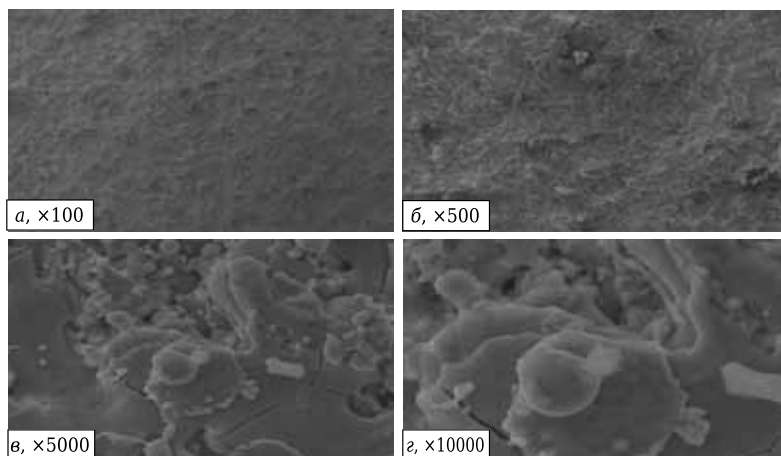


Рис. 3. Микрофотографии образца с покрытием состава 2 при разном увеличении

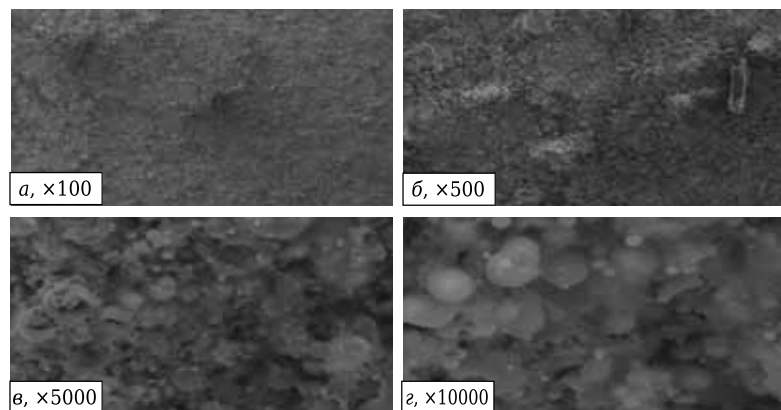


Рис. 4. Микрофотографии образца с покрытием состава 3 при разном увеличении

1 расположением более крупных пор. Тем не менее есть основание предположить, что, несмотря на схожую микроструктуру с образцом с покрытием состава 1, присутствие MoSi_2 , разлагающегося в процессе эксплуатации на оксид молибдена и кремнезем, позволит залечить имеющиеся и образующиеся в процессе работы покрытия трещины.

В образце с покрытием состава 3 с MoSi_2 до 90 мас. % (рис. 4) наблюдаются четко различимые зерна размерами от 60 до 90 нм (в образце с покрытием состава 2 — от 60 до 95 нм) и поры небольшого размера; структура неоднородна. Каких-либо трещин не обнаружено. Покрытие имеет высокую шероховатость. Как и в образце с покрытием состава 2, ожидается залечивание трещин в процессе эксплуатации жидким стеклом, количество которого выше, чем в предыдущем образце.

В образце с покрытием состава 4 (рис. 5) наблюдаются крупные зерна, мелкие поры и локальные области крупных пор. Области твердых частиц соседствуют с областями оплавленных, трещин не обнаружено. Покрытие обладает значительной шероховатостью, повторяя рельеф шероховатой подложки, толщина покрытия в среднем около 680 мкм, толщина подслоя от 131 до 147 мкм.

Для подтверждения высказанных предположений проведен элементный анализ, построена карта распределения элементов по поверхности и толщине покрытия, проведен также фазовый анализ.

Химический, в том числе элементный, анализ

Изучен элементный состав, построена карта распределения элементов, применена энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), в результате чего получен полный спектр с фотонами, разделенными по энергиям, что позволяет судить об элементном составе как по глубине покрытия, так и по поверхности. В образце с покрытием состава 1 обнаружены (рис. 6, I) Zr, Y, O, причем Y располагается в основном рядом с Zr и O. По-видимому, в системе образуется сложная шпинель. Причем Y и Zr располагаются приблизительно равномерно по толщине покрытия, а Al подслоя вблизи подложки. Предположительно образуется тонкий слой карбида алюминия на границе раздела покрытие – основа, что, вероятно, может способствовать лучшему сцеплению с основой за счет взаим-

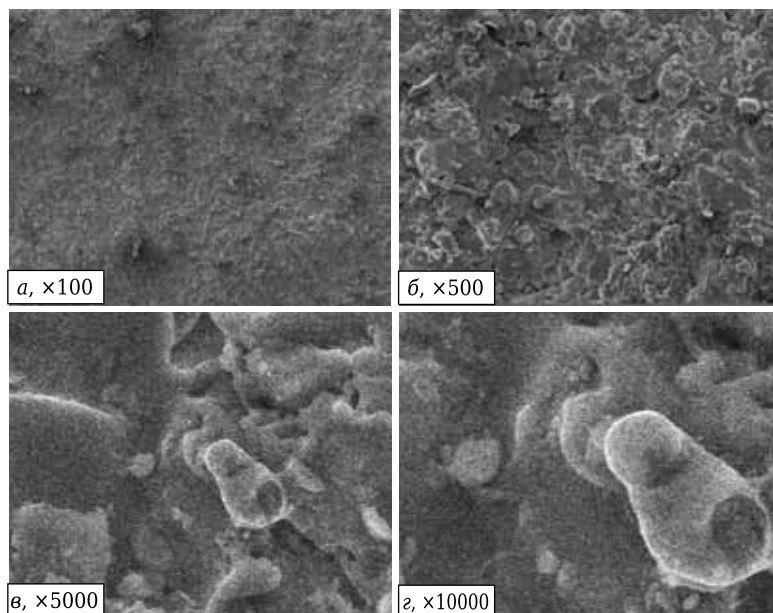


Рис. 5. Микрофотографии образца с покрытием состава 4 при разном увеличении

ной диффузии (также вероятно и отрицательное влияние хрупкой гидрофобной фазы).

В образце с покрытием состава 2 обнаружены (рис. 6, II) Mo, Si, Zr, располагающиеся по соседству по поверхности покрытия, и O; Y ввиду малого содержания не обнаружен. Кремний в соответствии с рис. 6, II, в находится по соседству с углеродом на границе покрытие – подложка и частично проникает в подложку. Учитывая сродство к углероду, можно предположить образование тонкого слоя карбида кремния, который может дополнительно увеличить сцепление с подложкой благодаря химической адгезионной связи.

В образце с покрытием состава 3 обнаружены Mo, а также Si, проникший в подложку значительно меньше и в основном находящийся на поверхности вблизи с Mo, Zr, O и Al подслоя, вышедший на поверхность и соседствующий с кислородом; возможно образование оксида (рис. 6, III, б). Относительно SiC делается то же предположение, что и для образца с покрытием состава 2.

В образце с покрытием состава 4 (рис. 6, IV, а, б) обнаружены Al, Ti и O, располагающийся по соседству. Делается предположение об образовании шпинели на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обнаружен также Si вблизи границы покрытие – подложка (рис. 6, IV, в). Относительно SiC делается то же предположение, что и для образцов с покрытиями составов 2 и 3.

Несмотря на высокую локальность, скорость анализа и быстрое построение карт распределения элементов по поверхности покрытия и его толщине метод ЭДС дает лишь

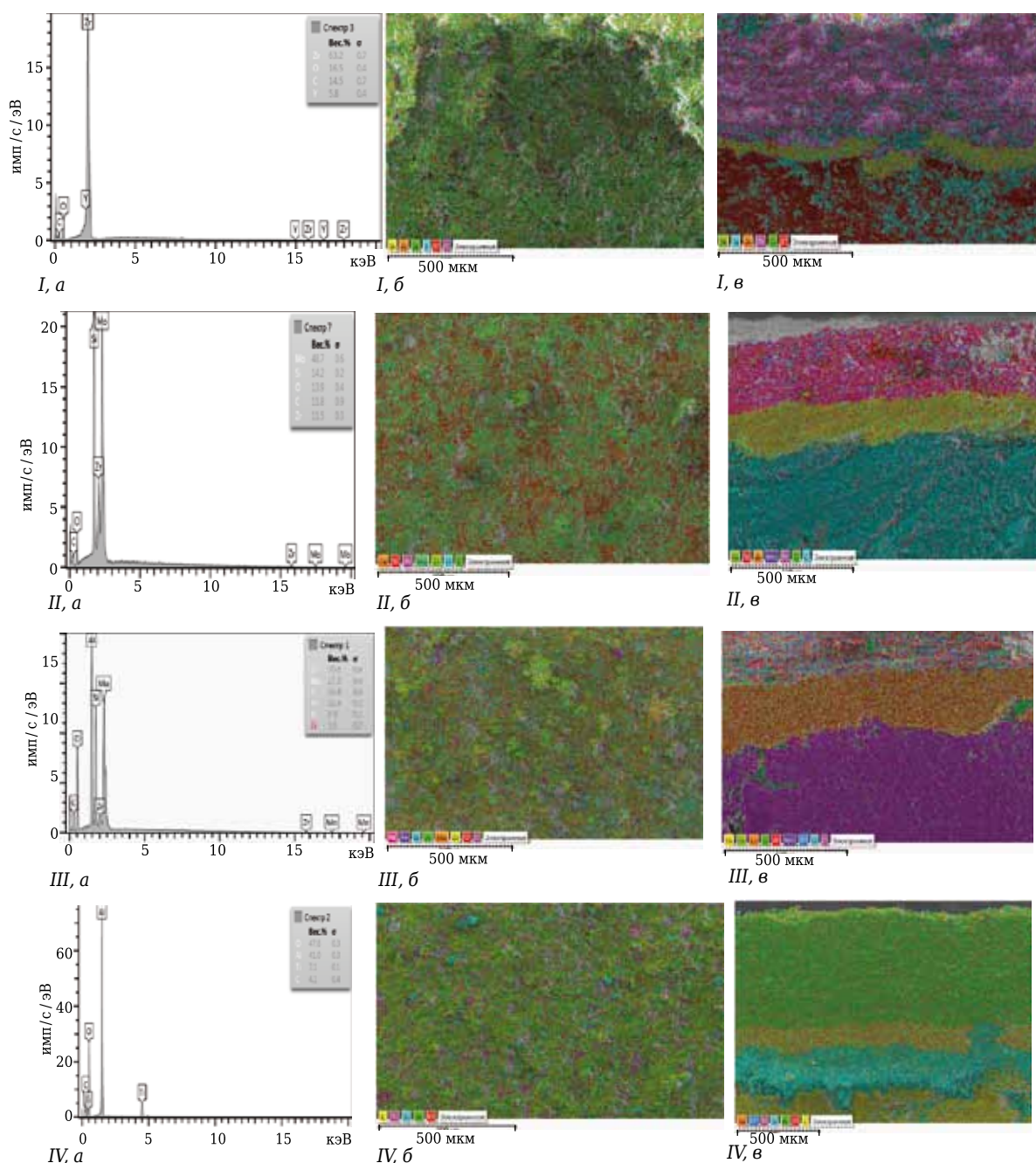


Рис. 6. Результаты ЭДС образца с покрытием составов 1–4 (I–IV соответственно): а — элементный анализ; б — карта ЭДС по поверхности покрытия; в — карта ЭДС по толщине покрытий

информацию о взаимном расположении элементов, но не о фазах, которые могут существенно влиять на физико-механические свойства полученного покрытия. Поэтому следует провести фазовый анализ для определения фаз и подтверждения или опровержения выдвинутых предположений.

Фазовый анализ

В результате проведения фазового анализа опытных образцов получены схожие дифрактограммы образцов с покрытиями составов 1–4 (рис. 7).

Как видно из рис. 7, образовалась стабильная моноклинная фаза ZrO_2 и есть вероятность образования шпинели $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$. В образцах с покрытиями составов 2 и 3 $MoSi_2$ не обнаружен. Предположение об отсутствии не берется в расчет, так как элементный анализ показывает присутствие как Mo, так и Si (фазы кремнезема и оксида молибдена также не обнаружены), поэтому фаза может либо быть аморфной, либо иметь размер зерен менее 5 нм, не разрешаемых дифрактометром. Присутствие мелких трещин в образце с покрытием состава 2 и их отсутствие

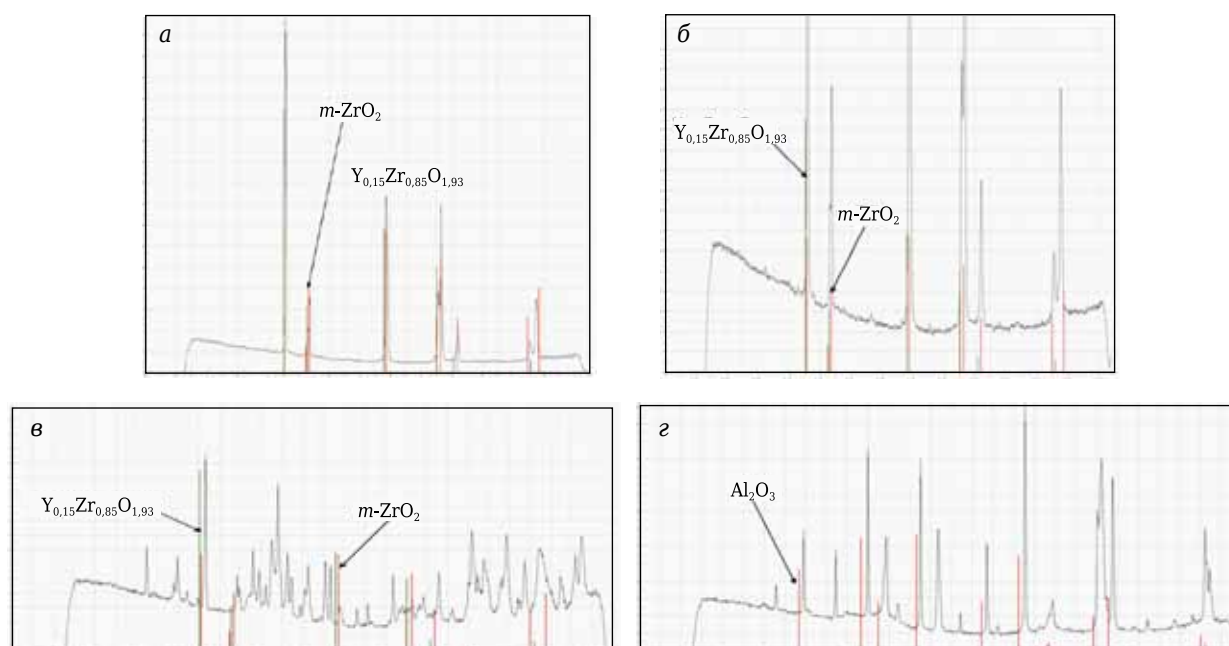


Рис. 7. Дифрактограмма образцов с покрытиями составов 1–4 (а–г соответственно)

в образце с покрытием состава 3 при одинаковом с образцом покрытия состава 1 фазовом составе может говорить о дополнительной стабилизации полиморфной модификации MoSi_2 . В образце с покрытием состава 4 обнаружен оксид алюминия (см. рис. 7, г). Предполагается наличие шпинели на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеющей высокие эксплуатационные характеристики.

Для более тонкого анализа необходим метод, позволяющий определить более точный фазовый состав, в том числе определить фазы, присутствующие в количествах, не обнаруживаемых фазовым анализом. Таким методом является спектроскопия (микроскопия) комбинационного рассеяния — рамановская микроскопия, с помощью которой можно будет понять, почему при одном и том же фазовом составе в образце с покрытием состава 1 имеется сетка крупных трещин, в образце с покрытием состава 2 — сетка мелких трещин, а в образце с покрытием состава 3 — они отсутствуют. Можно проверить также предположение о наличии шпинели в образце с покрытием состава 4.

Рамановская спектроскопия

Рамановский анализ проводили для определения присутствия в образце фаз, содержащихся в очень малом количестве (карбиды, оксиды), присутствие которых могло повлиять на физико-механические свойства покрытия (микротвердость, наличие остаточных термических напряжений из-за присутствия полиморфных модификаций оксидов Zr и Al, наличие которых может привести к растрескиванию покрытия) и его сцепление с подложкой с возможным обра-

зованием химического соединения на границе покрытия с подложкой. Спектры получены при 50-кратном увеличении для образцов с покрытиями составов 1 и 2 и 100-кратном для составов 3 и 4 на длине волны лазера 780 нм с подбором для каждого образца увеличения и времени задержки для уменьшения влияния углеродной подложки, к линиям которой прибор особо чувствителен.

Прежде чем рассмотреть рамановские спектры покрытий, следует доказать присутствие нижнего слоя ZrN и подслоя состава NiCoCrAlY. В соответствии с рис. 8 видны присутствие нитрида циркония и его частичное окисление до оксида (промежуточных оксинитридов не обнаружено), что ведет к частичному сжатию прилегающих к оксиду областей из-за его более высокого ТКЛР и остаточным растягивающим напряжениям. Видно также образование карбида алюминия на границе покрытие – основа (предположение о его роли высказано ранее).

В образце с покрытием состава 1 обнаружены линии стабильной моноклинной и метастабильной тетрагональной фаз ZrO_2 и линии, отвечающие составу ZrO_2 с 8 мас. % Y_2O_3 (рис. 9, а). Вследствие наличия двух полиморфных модификаций в образце возникают значительные напряжения, которые могут приводить к образованию трещин (см. рис. 2, в); в то же время присутствует, по-видимому, непревращенная тетрагональная фаза, наличие которой весьма желательно. В образце с покрытием состава 2 (рис. 9, б) обнаружены смесь моноклинной и тетрагональной фаз ZrO_2 [13], а также гексагональный MoSi_2 , присутствие продукта разложения которого

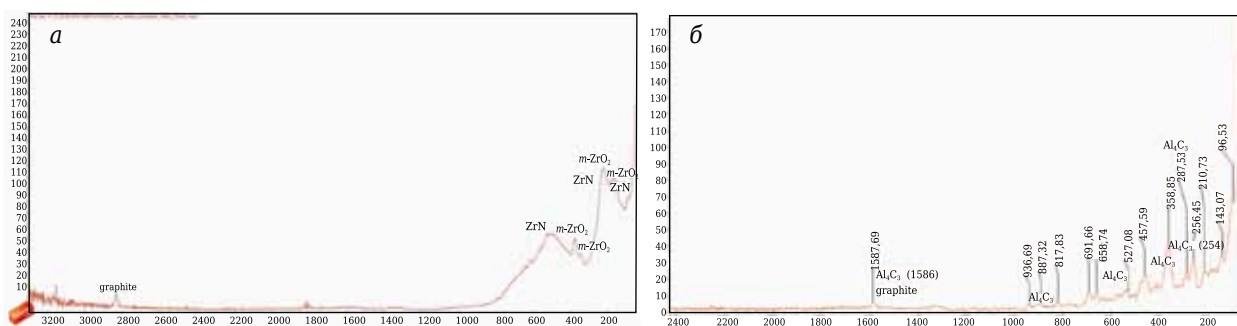


Рис. 8. Рамановские спектры нижнего слоя ZrN (*а*) и подслоя (*б*)

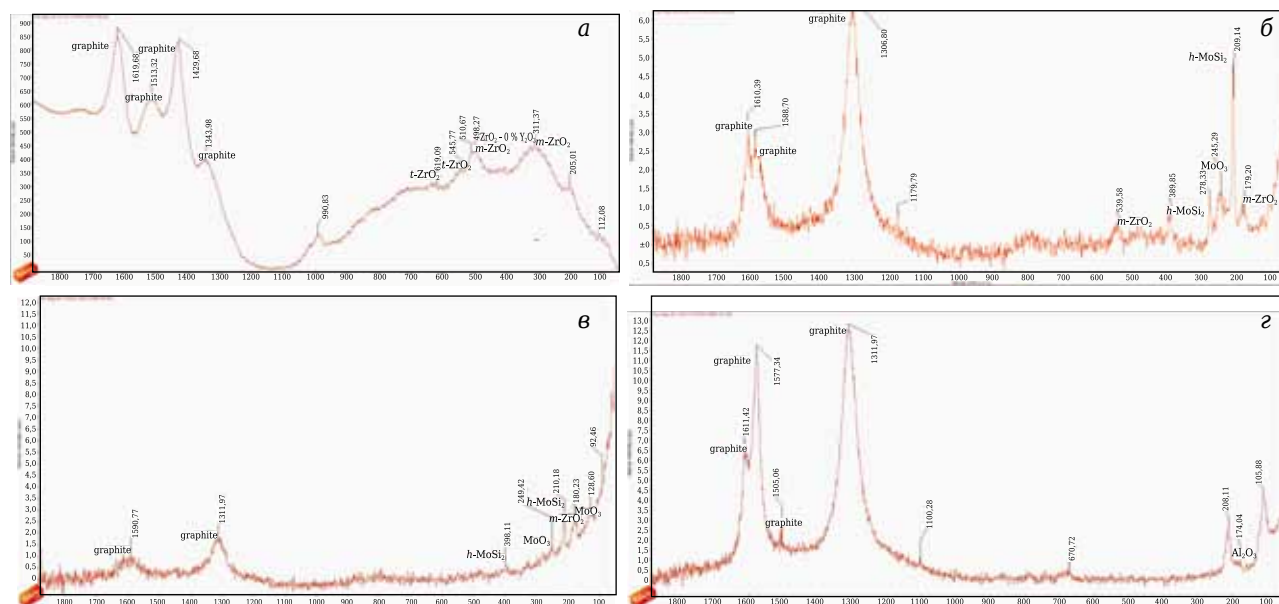


Рис. 9. Рамановские спектры образцов с покрытиями составов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)

Основные результаты испытаний образцов с покрытиями составов 1–4

Образец состава с покрытием	Результаты анализа			Испытания на жаростойкость, число циклов
	химического	фазового	рамановского	
1	Zr, Y, O	$m\text{-ZrO}_2$	$m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$	0
2	Mo, Si, Zr, O	$m\text{-ZrO}_2$	$m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$, $h\text{-MoSi}_2$, MoO_3	4
3	Mo, Si, Zr, O, Al	$m\text{-ZrO}_2$	$m\text{-ZrO}_2$, $h\text{-MoSi}_2$, MoO_3	8
4	Al, Ti, O, Si	Al_2O_3	Al_2O_3	>10

(SiO_2) положительно влияет на микроструктуру покрытия и эксплуатационные свойства, и оксид как следствие окисления, типичного для плазменного процесса. В образце с покрытием состава 3 (рис. 9, в) обнаружен моноклинный ZrO_2 (тетрагональный метастабильный не обнаружен), гексагональный MoSi_2 и оксид. Можно предположить, что MoSi_2 дополнительно стабилизирует $m\text{-ZrO}_2$. Уменьшаются также напряжения в покрытии при увеличении доли MoSi_2 , на что указывает микроструктура (см. рис. 3). В образце с покрытием состава 4 (рис. 9, г) обнаружен лишь Al_2O_3 ; предположение об образовании шпинели состава $\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ не подтвердилось. Тем не менее образец имеет удовлетворительную структуру (см. рис. 5).

Испытания на жаростойкость

Испытания на жаростойкость проводили на ацетилен-кислородной горелке, имитирующей атмосферу диссоциированного воздуха под углом 60° к поверхности покрытия. Образец с покрытием состава 1 показал неудовлетворительные результаты и не выдержал ни одного цикла, образец с покрытием состава 2 выдержал 4 цикла, состава 3 — 8 циклов и состава 4 — более 10. Результаты показаны в таблице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено нанесение адгезионного слоя ZrN методом ИПН и материала покрытий методом АПН. Установлено, что на физико-механические

свойства покрытия существенно влияют микроструктура покрытия (размер пор и их распределение, наличие микротрещин) и фазовое состояние полиморфных оксидов. В образцах с покрытиями составов 1 и 2 имеется смесь стабильной и метастабильной фаз, что приводит к возникновению напряжений в покрытии и, как следствие, трещин. Тем не менее наличие MoSi_2 , разлагающегося на оксид молибдена и кремнезем, способно улучшить эксплуатационные свойства покрытия, несмотря на присутствие мелких трещин, и залечить появляющиеся в процессе работы. С увеличением доли MoSi_2 на-

блюдаются более полная стабилизация одной из полиморфных модификаций, отсутствие трещин и увеличение ресурса работы. В образце с покрытием состава 4 благодаря высокой стойкости к окислению Al_2O_3 и пластичного TiO_2 и модифицирующей добавки удается получить наилучший результат.

Данная работа была выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки RFMEFI57814X0044.

Библиографический список

1. **Zmij, V.** Complex Protective Coatings for Graphite and Carbon-Carbon Composite Materials / V. Zmij, S. Rudenkyi // Mater. Sci. Appl. — 2015. — Vol. 6, № 1.
2. **Yang, W.** A novel preparation and properties of in-situ grown carbon nanotube reinforced carbon/carbon composites / W. Yang, R. Luo, Z. Hou [et al.] // Vacuum. — 2016. — Vol. 132, № 1.
3. **Loghman-Estarki, M.** Large scale synthesis of nontransformable tetragonal Sc_2O_3 , Y_2O_3 doped ZrO_2 nanopowders via the citric acid based gel method to obtain plasma sprayed coating / M. Loghman-Estarki, H. Edris, R. Razavi [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 39, № 13.
4. **Шульга, А. В.** Композиты. Ч. 1. Основы материаловедения композиционных материалов / А. В. Шульга. — М.: НИИУ МИФИ, 2013. — 96 с.
5. **Абраимов, Н. В.** Высокотемпературные материалы и покрытия для газовых турбин / Н. В. Абраимов. — М.: Машиностроение, 1993.
6. **Пат. 2375499 Российская Федерация, МПК⁸ С 23 F 17/00, С 23 С 14/16, С 23 С 4/08, С 23 С 4/10.** Способ получения многослойного теплозащитного покрытия на деталях из жаропрочных сплавов / Поклад В. А., Крюков М. А., Рябенко Б. В., Козлов Д. Л.; заявитель и патентообладатель ФГУП «Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». — № 2007146968/02; заявл. 20.12.07; опубл. 27.06.09, Бюл. № 34.
7. **Пат. 2511146 Российская Федерация, МПК⁸ С 23 С 4/10, С 23 С 28/02, D 01 F 11/10.** Способ нанесения на углеродные волокна и ткани / Панков В. П., Ковалев В. Д.; заявитель и патентообладатель ООО НПП «Плазма». — № 2013104305/02; заявл. 04.02.13; опубл. 10.04.14, Бюл. № 10.
8. **Пат. 2499078 Российская Федерация, МПК⁸ С 23 С 4/08, С 23 С 4/10, С 23 С 4/12.** Способ получения эрозионно-стойких теплозащитных покрытий / Сайгин В. В., Сафронов А. В., Тишина Г. Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «Композит». — № 2012130369/02; заявл. 17.07.12; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32.
9. **Пат. 2445199 Российская Федерация, МПК С 23 С 4/10, С 23 С 14/06, В 23 Р 6/00.** Способ упрочнения блока сопловых лопаток турбомашин из никелевых и кобальтовых сплавов / Новиков А. В., Мингажев А. Д., Кишалов Е. А.; заявитель и патентообладатель ООО «Производственное предприятие Турбинаспец-

- сервис». — № 2010111698/02; заявл. 25.03.10; опубл. 20.03.12, Бюл. № 8.
10. **Qinghe, Y.** Thermal stability of nanostructured 13 wt% Al_2O_3 -8 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 thermal barrier coatings / Y. Qinghe, Z. Chungen, F. Zhao [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 4.
 11. **Mahmood, I.** Improved oxidation resistance for thermal barrier ceramic coating project / I. Mahmood, W. Jameel, L. Khaleel [et al.] // Int. J. Res. Eng. & Technol. — 2013. — Vol. 1, № 1.
 12. **Пат. 2332522 США, МПК⁸ С 23 С 4/10.** Плазменное напыление / Розенфланц А. З., Селиккайа А., Андерсон Т. Д.; заявитель и патентообладатель 3М Инновейтив Пропертиз Компани. — № 2005102394/02; заявл. 02.06.03; опубл. 27.07.05, Бюл. № 24.
 13. **Naumenko, A. P.** Vibrational Analysis and Raman Spectra of tetragonal Zirconia / A. P. Naumenko, N. I. Berezovska, M. M. Biliy [et al.] // Physics and chemistry of solid state. — 2008. — Vol. 9, № 1. ■

Получено 27.01.17

© Д. Ю. Синицын, В. Н. Аникин,
С. А. Еремин, А. Г. Юдин, 2017 г.

REFRA 2017

30 мая—1 июня 2017 г.
г. Прага, Чехия

Темы

- Энергетические аспекты высокотемпературной обработки
- Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для высоких технологий
- Коррозия огнеупорных материалов
- Структура огнеупорных материалов и ее модификации



www.silikaty.cz

К. т. н. С. П. Богданов¹, д. т. н. А. П. Гаршин² (✉)

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

² ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

УДК 620.22-419.8:669.056.9

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВ С НАНОПЛЕНКАМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Приведены результаты нанесения нанопленок (нанопокровов) на порошки тугоплавких материалов (алмазов, нитрида бора, карбида кремния, карбида вольфрама, металлического вольфрама) методом йодного транспорта. Разработанный метод позволяет получать покрытия как на порошках с размерами частиц от 10 нм до нескольких микрон, так и на поверхности габаритных изделий. Толщина покрытий варьируется в диапазоне от 1 нм до нескольких микрон. Из порошков, модифицированных нанопокровыми металлами и их соединениями, получены композиционные материалы и изучены их физико-механические характеристики, которые оказались существенно выше, чем у материалов, спеченных из тех же порошков без нанопокровов. По результатам работы определены возможные области использования полученных композитов.

Ключевые слова: композиционные материалы, покрытия, порошки тугоплавких материалов, метод йодного транспорта, алмаз, детонационные наноалмазы (ДНА), плакирование.

ВВЕДЕНИЕ

Консолидация порошков тугоплавких материалов имеет ряд трудностей, таких как необходимость высоких температур при компактировании, возможная рекристаллизация зерен в процессе спекания, трудности гомогенизации композиции [1, 2]. Один из вариантов решения этих проблем — нанесение на поверхность частиц исходных порошков функциональных покрытий. Основное назначение покрытий — активация процесса спекания. Для получения покрытий на микро- и нанопорошках наиболее подходящим методом является осаждение из газовой фазы, в том числе газовый транспорт.

Агент для переноса какого либо вещества газовым транспортом должен взаимодействовать с этим веществом с образованием летучего соединения, которое затем должно легко распадаться в другой части системы. Исследования, проводимые в СПбГТИ последние годы, показали, что таким удобным агентом может быть йод. Благодаря высокой химической активности йод легко реагирует со многими металлами, при этом их йодиды являются нестойкими соединениями. Наши работы и данные литературы [3] показывают, что для заметной скорости йодного транспорта до-

статочно присутствия тысячных долей процента йода в системе. А если переносимый металл способен образовывать на поверхности подложки соединения, то движущим фактором процесса является сдвиг химического равновесия, и тогда газовый транспорт может проходить без градиента температуры или давления в реакторе.

ЦЕЛЬ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Разработанный метод йодного транспорта [4–6] позволяет получать покрытия как на порошках с размерами частиц от 10 нм, так и на поверхности габаритных изделий [7]. Толщина покрытий варьируется от 1 нм до нескольких микрон (рис. 1).

Цель настоящей работы состояла в нанесении тонких пленок на порошки тугоплавких материалов, получении из них композитов и изучении их свойств. Объектом исследования служили порошки алмаза, нитрида бора, карбидов кремния и вольфрама, металлического вольфрама. В качестве металлов, наносимых на поверхность порошков тугоплавких материалов, использовали Ti, Cr, Co, Ni, Fe, Mo.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Плакирование порошков с использованием газового транспорта йодидов металлов проводили в специальном реакторе. Методика включала следующие операции: дозирование исходных реагентов (порошка тугоплавкого материала, плакирующего металла, йода) и их смешение; загрузку



А. П. Гаршин
E-mail: apgarshin@gmail.com

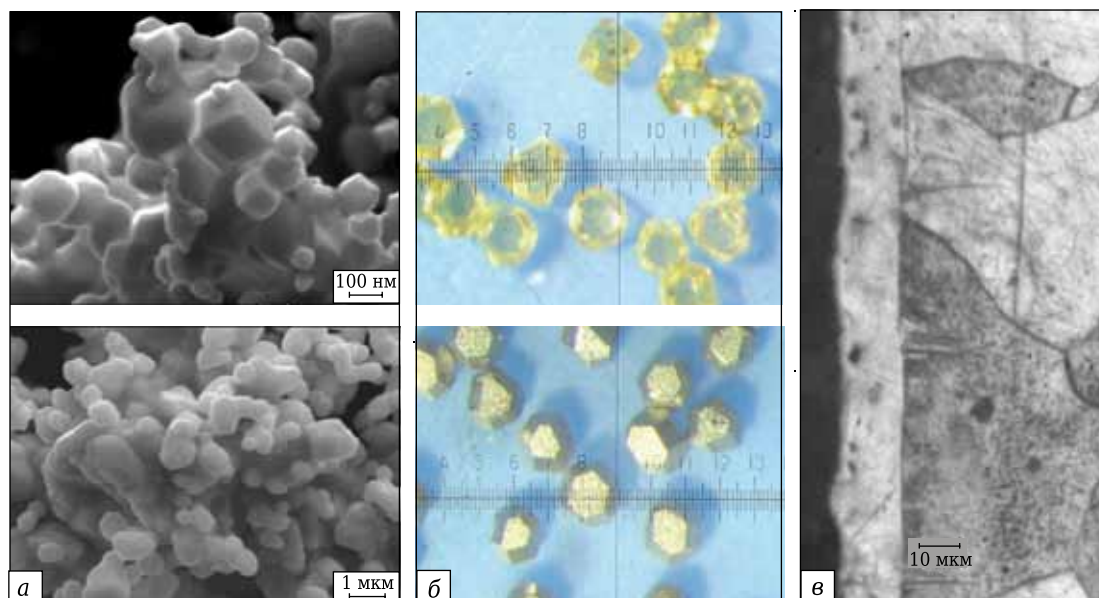


Рис. 1. Примеры плакированных материалов: а — nano-W (верхнее фото), средний размер частиц 80 нм, удельная поверхность 3,93 м²/г, покрытый Со (нижнее фото), расчетная толщина покрытия 3,2 нм; б — кристаллы синтетического алмаза зернистостью 200–250 мкм (верхнее фото), с карбидным покрытием Cr₇C₃ толщиной 100–1000 нм (нижнее фото); в — слой Cr толщиной 10 мкм на армо-железе

смеси в герметичный реактор; вакуумирование и промывка реактора аргоном; создание в реакторе необходимой газовой атмосферы; загрузку реактора в разогретую печь, выдержку в печи в течение заданного времени; охлаждение реактора, последующую его разборку и выгрузку продуктов.

Исходные и плакированные порошки изучали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) на растровом электронном микроскопе JSM-35CF с рентгеновским микроанализатором энергодисперсионного типа «Link 860» и методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3. Для расшифровки полученных рентгенограмм использовали картотеку ICDD PDF. Для определения толщины покрытий использовали два метода. Метод Яковица – Ньюбери основан на сравнении интенсивности сигналов характеристического излучения элемента, измеренных на покрытии и на объемном стандарте. Вычисления

выполняли по программе TFOS, за конечный результат принимали среднее из результатов замеров толщины покрытия на десяти частицах. На SEM-изображении в отраженных электронах (рис. 2) яркость изображения тем выше, чем больше содержание титана (толще покрытие).

Так как пространственное разрешение рентгеновского микроанализа для растровых электронных микроскопов находится в области 1 мкм, то для порошков меньшего размера использовали расчетный метод. Расчетный метод заключался в измерении удельной поверхности порошка, массовой доли материала покрытия в композиции и определении его фазового состава. Затем рассчитывали среднюю толщину покрытия h по формуле $h = M / (\rho S_{уд})$, где M — масса материала покрытия, приходящаяся на единицу массы порошка; ρ — плотность материала покрытия; $S_{уд}$ — удельная поверхность порошка.

Принято допущение, что исходных металлических частиц в образце не осталось и весь металл или его соединение находится на поверхности порошка-подложки. Чтобы обосновать принятое допущение, проверяли равномерность распределения элементов в образце с применением рентгеновского микроанализатора электронного микроскопа. На рис. 3 показан образец порошка nano-W с титановым покрытием. Металлический титан в шихте для плакирования имел размеры зерен от 5 до 35 мкм. Видно, что частиц исходного металла в данном образце нет и вольфрам в образце распределен достаточно равномерно.

На рис. 4 показаны образцы с неудавшимися опытами по получению покрытий на алмазном

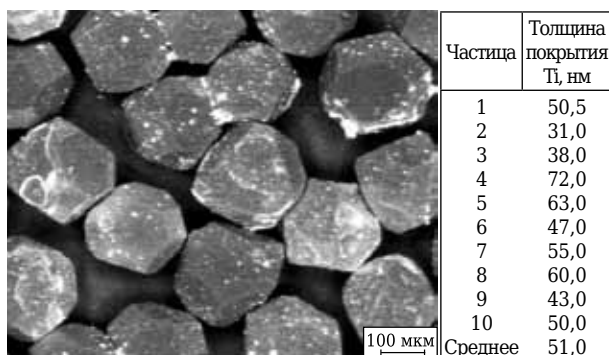


Рис. 2. SEM-изображение монокристаллов алмаза, плакированных титаном, в отраженных электронах. Средняя толщина покрытия 51 нм

микропорошке марки АСМ 14/10. На верхнем фото видно, что покрытие из W не сформировалось, на нижнем фото видны оставшиеся частицы порошка исходного металла — Ti среди плакированных зерен алмаза (количество частиц указано в ат. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим механизм переноса титана на поверхность алмаза. Уже при комнатной температуре металлический титан начинает реагировать с парами йода [8], но активно реакция протекает при температуре около 200 °С: $Ti + 2I_2 \rightarrow TiI_4$. В интервале 156–377 °С йодид TiI_4 представляет собой жидкость [8]. Выше 377 °С происходят испарение TiI_4 и распределение его по объему реактора. Реакция между TiI_4 и углеродом, как показывают термодинамические расчеты [9], невозможна. Пары TiI_4 , реагируя с избытком титана, диспропорционируют с образованием TiI_3 , а затем TiI_2 . На поверхности зерен алмаза йодиды TiI_3 и TiI_2 могут разлагаться с выделением титана до 600 °С. В свою очередь, термодинамика позволяет этим йодидам вступать во взаимодействие с углеродом по схемам $4TiI_3 + C \rightarrow TiC + 3TiI_4$, $2TiI_2 + C \rightarrow TiC + TiI_4$. Выше 600 °С в инертной среде на поверхности алмаза формируется слой из карбида титана. На свойства и толщину получаемых покрытий влияют состав шихты, атмосфера и температура в реакторе, длительность выдержки [4, 5].

Плакированное алмазное зерно может быть использовано в абразивном и буровом инструменте. Алмазные микропорошки, плакированные титаном и его соединениями, были использованы для спекания режущих пластин и теплоотводящих подложек. Результат инфильтрации расплавленным кремнием плакированного микропорошка марки АСМ 10/7 показан на рис. 5. Из рис. 5, б видно, что в результате инфильтрации (т. е. пропитывания с одной стороны) расплавленным кремнием пористой алмазной заготовки состав полученного композита практически одинаков как в верхней, так и в нижней его части. Это указывает на хорошую смачиваемость поверхности плакированных алмазных частиц жидким кремнием. Титан прореагировал с алмазными зернами, образовав матрицу из TiC.

Методом йодного транспорта удалось плакировать детонационные наноалмазы (ДНА). Этот материал представляет собой зерна размерами менее 50 нм, состоящие из блоков, размер которых, рассчитанный из уширения рефлексов (рис. 6) по уравнению Селякова – Шеррера, составляет 1,6 нм. Расчетная толщина покрытия из соединений титана у различных образцов составляла 0,5–3,0 нм. После спекания под сверхвысоким давлением 4–5 ГПа при высокой

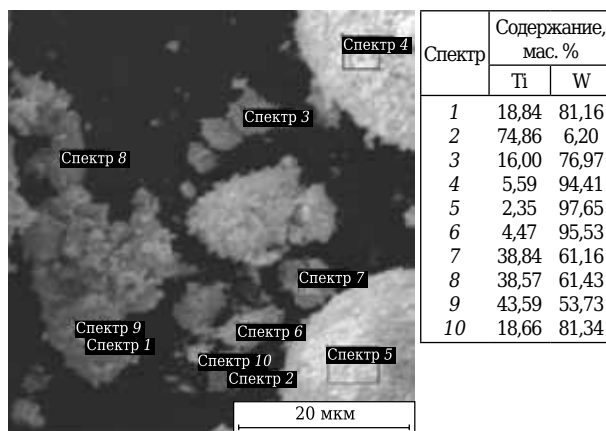


Рис. 3. Распределение Ti и W в образце нано-WC, плакированного титаном (расчетная толщина покрытия 10 нм)

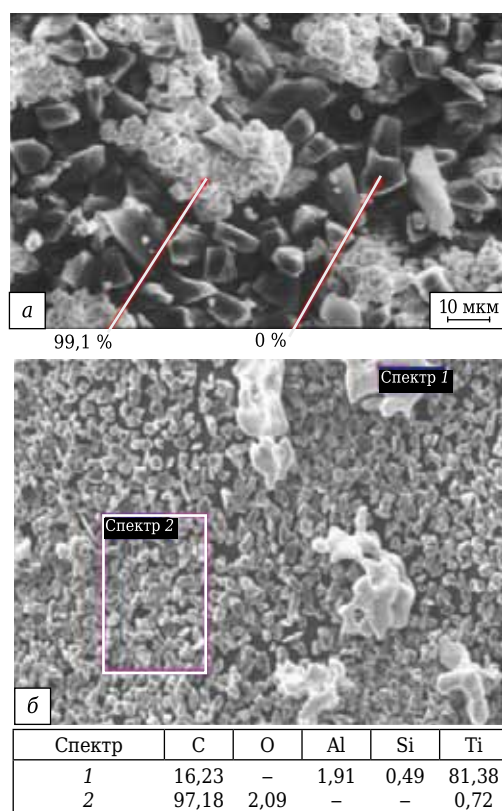


Рис. 4. Распределение W и Ti на микропорошке АСМ 14/10

температуре (1300–1700 °С) компакты имели открытую пористость 0–1 %, общую пористость 3–10 %. Предел прочности при сжатии этих образцов достигает 6–12 ГПа, что в 3 раза выше, чем у известных безвольфрамовых керамических и твердых (карбидовольфрамовых) сплавов. Микротвердость пластин достигает 50–90 ГПа и соизмерима с твердостью поликристаллических алмазов, таких как Мегадаймонд и СВ-15Б, спекаемых под давлением 7–14 ГПа [1].

Метод успешно использован для плакирования нитрида бора, карбидов кремния, вольфрама, бора, используемых для производства твердых сплавов и режущих инструментов. Метод йодно-

го транспорта позволяет получать покрытия из металлического титана, продуктов его взаимодействия: на нано- и микропорошках SiC состава SiC/(TiC + TiSi₂) [10], на нитриде бора — TiN, TiB и TiB₂ [11] или из TiN после азотирования металлической пленки титана. Таким образом, можно регулировать содержание различных фаз в составе покрытия. В сочетании с инфильтрацией (или добавкой в шихту) Al это позволяет регулировать фазовый состав композиции в широких пределах, что открывает путь к мягкому регулированию свойств режущего элемента под конкретные режимы его работы и типы обрабатываемых материалов. Структура спеченных композитов показана на рис. 7. Видно, что связующая фаза распределена равномерно, а граница между зернами имеет одинаковую толщину по всему объему композиции.

Одним из объектов исследования был микропорошок cBN марки ЛМ 3/0 с удельной поверхностью 1,4 м²/г, расчетная толщина титановых покрытий на нем составляла от 17 до 28 нм. Предложенный технологический прием позволил получить режущий композиционный материал из микропорошка зернистостью менее 3 мкм спеканием под давлением 3,5 ГПа. Неплакированный порошок в аналогичных условиях спечь не удастся. Испытания изготовленных режущих пластин (табл. 1, образцы 1, 2) показали, что их износостойкость сопоставима с износостойкостью серийных пластин. Плакирование микропорошка cBN (2–10 мкм), используемого при промышленном производстве пластин, приводит к некоторому увеличению их износостойкости (см. образец 3). Использование порошков cBN, плакированных молибденом, позволило создать композиционный материал, успешно работающий в режиме резанья с ударом (см. образец 4).

Плакированные порошки тугоплавких оксидов и карбидов (рис. 8), в том числе наноразмерных, предложено использовать при спекании твердотяжелых карбидовольфрамовых и вольфрамовых сплавов и бронекерамики [12]. Порошки нано-WC, плакированные титаном и его карбидом, использовали для нанесения защитных покрытий микроплазменным напылением на титановый сплав [13]. Полученное защитное покрытие превосходит по стойкости к коррозии покрытия, напы-

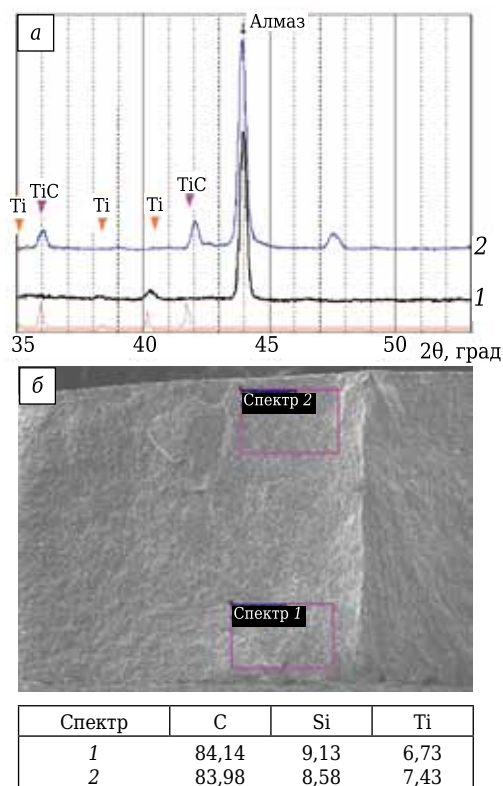


Рис. 5. Анализ композита, полученного инфильтрацией кремнием плакированного алмаза: а — результаты РФА; б — результаты SEM (количество частиц указано в мас. %); 1 — дифрактограмма покрытого титаном микропорошка АСМ 10/7; 2 — дифрактограмма композита после спекания под давлением

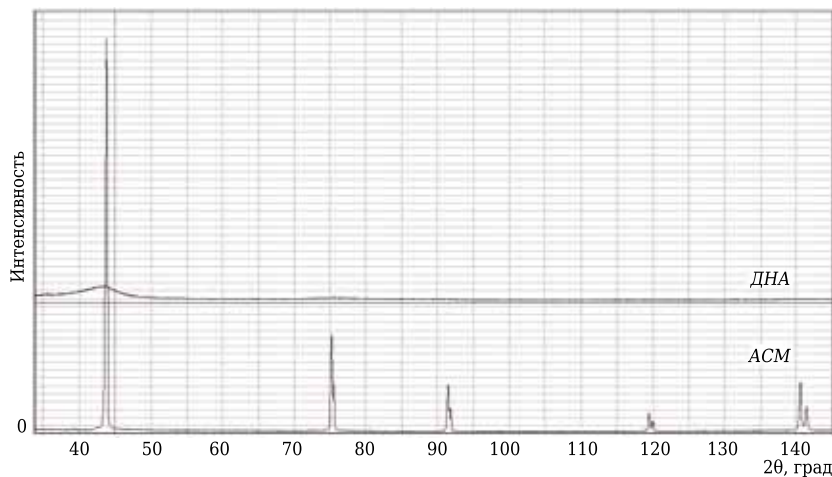


Рис. 6. Сравнение рентгеновских спектров порошков АСМ (3–5 мкм) и ДНА

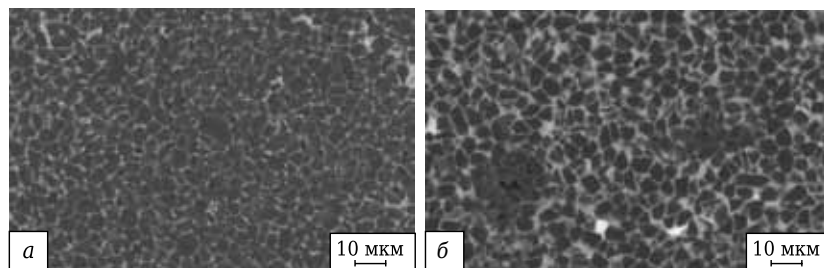


Рис. 7. Структура спеченного композита cBN/Ti (зернистость 4–8 мкм, плакирован 15 % Ti при 700 °С, спекен при 3,5 ГПа, 1700 °С, 10 с): а — без инфильтрации Al; б — с инфильтрацией Al

Таблица 1. Свойства режущих пластин, спеченных из плакированных порошков cBN

Образец	Исходные порошки cBN		Инфильтрация Al	Свойства спеченных режущих пластин			
	зернистость, мкм	состав покрытия		микротвердость, ГПа	износ по задней грани, мм		фазовый состав спека (по данным РФА)
					резание без удара*1	резание с ударом*2	
1	<3	TiN, TiB	Нет	34	0,15	Разруш.	cBN, TiN, TiB ₂
2	<3	TiN	»	18	0,105	»	cBN, TiN
3	2–10	Ti, TiN	Есть	34	0,09	»	cBN, TiB ₂ , AlN
4	2–10	Mo	»	10–17	0,1	0,1–0,2	cBN, AlN, MoB, MoB ₂ , Mo ₂ B ₅

*1 Износ пластин по ГОСТ 28762 при точении без удара не более 0,11–0,15 мм в зависимости от марки пластины.
*2 Для работы с ударом предназначены композит 10 (гексанит-Р) и 10Д (двухслойные пластины гексанита-Р с подложкой из безвольфрамового сплава).

ленные с использованием порошков карбида вольфрама без покрытия (табл. 2, образец 1), а по износостойкости они в 2 раза превосходят покрытия, напыленные из порошков титана

(образец 3). Установлено, что свойства полученных нанопленок могут отличаться от свойств исходного металла. Например, пленки Fe, Ni, Co толщиной 2–3 нм являются немагнитными

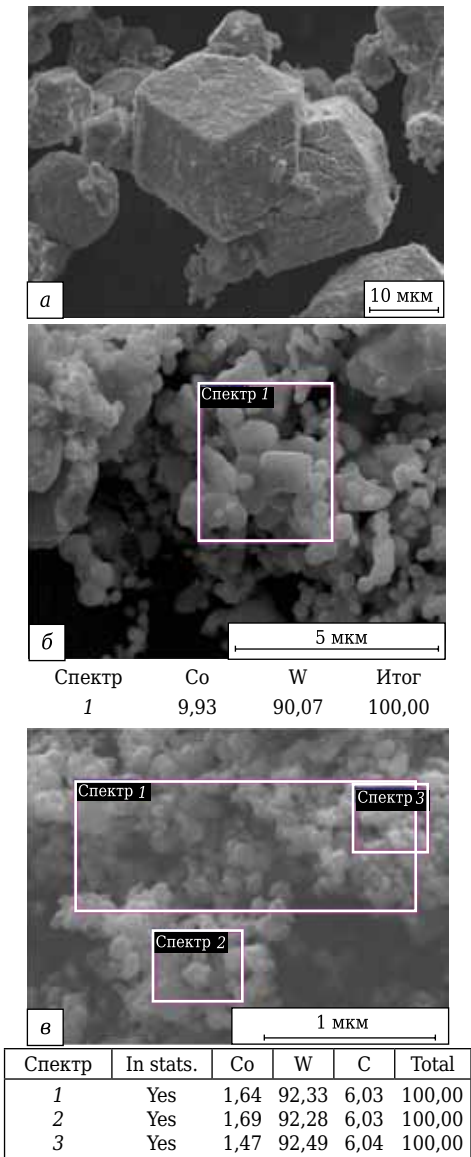


Рис. 8. Карбид вольфрама различной зернистости, плакированный кобальтом: а — микропорошок (10 мкм), расчетная толщина покрытия 320 нм; б — WC марки C1 (1 мкм), расчетная толщина покрытия 35 нм, в — WC марки PX (71 нм), расчетная толщина покрытия 3,2 нм

Таблица 2. Характеристики покрытий, полученных микроплазменным напылением нано-WC, плакированного Ti

Образец	Состав, мас. %		Твердость HV	Пористость, %	Относительный износ	Скорость коррозии, мм/год*
	WC	Ti				
1	14,6 (нано-WC)	85,4	925	3,5	1	0,018
2	14,6 (нано-WC/Ti)	85,4	878	3,7	1	0,011
3	-	100	280	9	2,9	0,010

* При скорости коррозии в морской воде 0,018 мм/год покрытия имеют 4 балла стойкости — «стойкие», при скорости 0,011 мм/год 3 балла стойкости — «весьма стойкие».

Таблица 3. Магнитные свойства тонких пленок плакированных порошков

Порошок (марка) — основа	Содержание металла (хим. анализ)	Толщина покрытия (расчет), нм	Удельное магнитное насыщение, 10 ⁻⁷ Тл·м ³ /кг; % магнитной фазы
WC (C1), 1 мкм	10 % Co	27	150–280; 7,5–13,8
WC (PX), 71 нм	10 % Co	2,2	0–4,2; 0–0,21
W (PX), 80 нм	10,3 % Co	3,1	0; 0
W (PX), 80 нм	10,1 % Ni	3,1	5,8; 0,29

(табл. 3). Тонкая пленка на поверхности порошков обладает высокой химической активностью [6] по отношению как к подложке, так и к окружающей атмосфере. Например, титановое покрытие является пирофорным.

Проведены оценочные эксперименты по использованию йодного транспорта для получения каталитических покрытий на керамическом носителе. Так, был получен катализатор методом транспорта меди на высокопористый носитель — Al_2O_3 . Установлено, что он обеспечивает 100 %-ное окисление CO при 130 °C. В рамках исследования йодного транспорта изучены перспективы его применения для диффузионного насыщения стали и сплавов различными металлами [7]. Получены хромовые покрытия на углеродистых и легированных сталях, на армко-железе. Проведенные исследования показы-

вают, что йод может успешно заменить другие известные газотранспортные агенты, используемые в данном процессе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что модифицирование поверхности тугоплавких порошков нанопленками дает положительный эффект при спекании из них композитов. Достигнуто заметное улучшение потребительских свойств широкого круга функциональных материалов: износостойких, режущих, абразивных и др. При этом простота метода йодного транспорта и применение недорогого оборудования делают его перспективным для нанесения покрытий на тугоплавкие ультрадисперсные порошки.

Библиографический список

1. **Шульженко, А. А.** Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гарин, В. А. Шишкин [и др.] ; отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев : Наукова думка, 1989. — 192 с.
2. **Шульженко, А. А.** Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов [и др.] ; под ред. Н. В. Новикова. — Киев : Наукова думка, 1993. — 255 с.
3. **Yin, X.** Formation of titanium carbide on graphite via powder immersion reaction assisted coating / X. Yin, I. Gotman, L. Klinger, E. Y. Gutmanas // Mat. Sci. Eng., A. — 2005. — № 396. — Р. 107–114.
4. **Богданов, С. П.** Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2011. — Т. 37, № 2. — С. 229–237.
5. **Богданов, С. П.** Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках / С. П. Богданов // Изв. СПбГТИ. — 2012. — Т. 16, № 42. — С. 24–28.
6. **Богданов, С. П.** Химическая активность покрытий, полученных методом йодотранспорта / С. П. Богданов // Физика и химия стекла. — 2012. — Т. 38, № 6. — С. 750–754.
7. **Христюк, Н. А.** Современные способы получения хромсодержащих покрытий на сталях газотранспортными методами / Н. А. Христюк, С. П. Богданов, М. М. Сычев // Изв. СПбГТИ. — 2015. — Т. 29 (55). — С. 10–14.
8. **Rolsten, R. F.** Iodide Metals and Metal Iodides / R. F. Rolsten. — New York : Wiley, 1961.
9. **Богданов, С. П.** Синтез карбида титана в присутствии йода / С. П. Богданов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 57–62.
10. **Bogdanov, S. P.** Titanium Carbide Synthesis in the Presence of Iodine / S. P. Bogdanov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — Р. 551–556.
11. **Богданов, С. П.** Исследование спекания поликристаллических и композиционных материалов на основе карбида кремния в аппарате высокого давления / С. П. Богданов, А. П. Гаршин, Н. Ю. Кораблёва, В. П. Пономаренко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 23–28.
12. **Bogdanov, S. P.** Study of Sintering Polycrystalline and Composite Materials Based on Silicon Carbide in

- High-Pressure Equipment / S. P. Bogdanov, A. P. Garshin, N. Yu. Korableva, V. A. Ponomarenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 1. — Р. 66–71.
11. **Богданов, С. П.** Композиционный материал на основе микропорошка кубического нитрида бора с металлическим покрытием / С. П. Богданов, А. П. Гаршин, В. А. Пономаренко // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 45–51.
12. **Румянцев, В. И.** Технологии промышленного производства твердо-тяжелых сплавов на основе субмикрокристаллических порошков вольфрама и карбида вольфрама, плакированных металлами подгруппы железа / В. И. Румянцев, Д. В. Фёдоров, О. В. Семёнов, С. П. Богданов // Научно-техническая конференция «Перспективные материалы и инновационные технологии для металлообрабатывающих и заготовительных производств предприятий отрасли боеприпасов», Москва, ОАО «Научно-производственное объединение «Прибор», 26 марта 2013 г. — 2013.
13. **Бобкова, Т. И.** Создание композиционных наноструктурированных поверхностно-армированных порошковых материалов на основе систем Ti/WC и Ti/TiCN для напыления покрытий повышенной твердости / Т. И. Бобкова, Б. В. Фармаковский, С. П. Богданов // Вопросы материаловедения. — 2015. — № 3 (83). — С. 80–90. ■

Получено 06.12.16

© С. П. Богданов, А. П. Гаршин, 2017 г.



ALUMINIUM MIDDLE EAST 2017

**Международная выставка
и конференция по алюминиевой
промышленности**

15–17 мая 2017 г. Dubai World Trade Centre,
г. Дубай, ОАЭ

www.aluminium-middleeast.com

К. т. н. В. Г. Бабашов (✉), А. С. Беспалов, К. т. н. А. В. Истомин,
Н. М. Варрик

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, Москва, Россия

УДК 669-494.043.2

ТЕПЛОЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ИЗГОТОВЛЕННЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты изучения параметров получения гибкого волокнистого материала низкой плотности на основе минеральных волокон с использованием растительного волокна. Исследовали влияние количества растительного волокна (льняного волокна — котонина) на плотность и гибкость материала, полученного методом аэрационного осаждения, а также влияние связующего на основе растительного сырья и облицовки на основные свойства гибкого теплоизоляционного материала. Описан процесс адаптации технологических параметров применительно к производству материала на оборудовании опытно-промышленного участка в филиале ФГУП «ВИАМ» в Воскресенске. На основании результатов исследований разработаны составы и технологические принципы изготовления низкоплотного теплозвукоизоляционного волокнистого материала.

Ключевые слова: теплозвукоизоляционный волокнистый материал, минеральное волокно, кварцевое волокно, льняное волокно, аэрационная раскладка, сульфометилцеллюлоза.

ВВЕДЕНИЕ

Усложнение авиационной гражданской техники, все более возрастающие требования к безопасности и уровню комфорта пассажиров, снижению веса летательных аппаратов (ЛА), уменьшению удельного расхода топлива и повышению удельной тяги двигателей требуют принятия новых конструкторских решений и создания современных или опережающих современный технический уровень летательных аппаратов. Решение проблемы коммуникаций в масштабах России требует значительного парка самолетов различных типов и классов и налаженной системы производства. Большая роль в решении этих задач отводится авиационному материаловедению [1–7]. Необходимо создание новых конструкционных композиционных, легких и жаропрочных сплавов, современных функциональных материалов, обладающих прорывными свойствами и отвечающих современным требованиям, выставляемым конструкторами ЛА [4]. Особое значение имеют разработка и внедрение новых материалов в плане решения проблемы импортозамещения [1]. В современных отечественных разработках гражданской авиационной техники доля импортных материалов часто превышает 70 %, что ведет к зависимости отечественных производителей от поставок из-за рубежа.

Обеспечение надежной работы теплоизоляции в условиях циклических тепловых нагрузок

и вибраций, а также возможность противостоять экстремальным нагревам при возгорании — важная задача при создании материалов для перспективных самолетов. На протяжении многих десятилетий велись разработки волокнистых теплозвукоизоляционных материалов для конструкций планеров, первыми из которых были стеганные материалы на основе хлопка и оленьей шерсти — АТИМХ и АТИМО. Главные недостатки этих материалов — предельно низкая температура применения, горючесть и дымовыделение. Для придания негорючести требовалось пропитывать эти материалы антипиреном, что приводило к повышению гигроскопичности и коррозионной активности, тогда как плотность материалов достигала 50 кг/м³. Большим достижением была разработка теплозвукоизоляционного материала ВТ4 плотностью 55 кг/м³ из штапельного капронового волокна. Позже путем его рыхления и введения полиамидного клея был получен материал ВТ4С плотностью 25 кг/м³. Однако использование органических волокон растительного и животного происхождения не позволяло без специальных пропиток получать негигроскопичный и негорючий теплозвукоизоляционный материал. Затем был разработан самый легкий теплозвукоизоляционный материал АТМ-1 плотностью 10 кг/м³ для салона и кабин всех типов пассажирских самолетов. Его недостатком было большое водопоглощение. Эта проблема была решена созданием гидрофобного материала АТМ-1М, водопоглощение которого уменьшилось в 20 раз благодаря опрыскиванию стекломата гидрофоб-



В. Г. Бабашов
E-mail: bvg1963@yandex.ru

ным связующим в процессе осаждения стекловолокна [8].

Исследование, проведенное авторами настоящей статьи, — шаг к созданию технологии изготовления отечественного теплозвукоизоляционного материала, способного заменить используемые ранее в гражданской авиации для теплозвукоизоляции салонов самолетов материалы АТМ-1 с высоким водопоглощением и АТМ-1М, выпуск которого в настоящее время прекращен. Данная работа позволит также обеспечить импортозамещение материала Microlite AA blanket на основе боросиликатного стекловолокна, производимого фирмой «Johns Manville», США (www.jm.com) и обладающего наибольшей востребованностью в современной авиационной промышленности.

Работы по созданию высокотермостойких материалов, рассчитанных на длительную службу при высоких температурах, получили новый импульс развития с созданием высокотемпературных волокон на основе оксидов алюминия, кремния, циркония [9–12]. Особенно востребованы такие материалы в качестве теплоизоляции высокотемпературных промышленных установок в горячих производствах и энергетической отрасли. Самолетная теплоизоляция в обычном режиме функционирования работает в интервале от -50 до $+110$ °С. При циклических нагревах и охлаждениях особенно важно устранить чрезмерный набор влаги теплоизоляционным материалом, что приводит к существенному увеличению его массы. Кроме того, самолетная теплоизоляция должна отвечать правилам противопожарной безопасности. Пожаростойкие характеристики: малое выделение дыма, способность к затуханию при воспламенении, противостояние прожогу и проникновению теплового потока — должны соответствовать современным авиационным правилам. Исследования по созданию новых материалов для изоляции салонов самолетов активно ведутся практически во всех развитых странах мира. Обзор научно-технической и патентной информации в области получения гибких теплозвукоизоляционных пожаробезопасных материалов низкой плотности выявил следующие тенденции: используемые в настоящее время материалы теплозвукоизоляционного назначения представляют собой волокнистые маты, как правило, из легковесного огнестойкого волокна, чаще всего стекловолокна, заключенные в гидрофобную оболочку.

Одним из перспективных направлений получения низкоплотных волокнистых теплозвукоизоляционных материалов с высокими рабочими температурами является создание гибридных материалов, сочетающих термостойкие неорганические (кварцевые, кремнеземистые, мулитокремнеземистые, алюмооксидные) и низкоплотные органические (льняные, хлопковые)

волокна, связующие термопластичные волокна, а также огнестойкие и эндотермические наполнители. Растительные волокна — целлюлозные, льняные, хлопковые, конопляные практически негигроскопичны. Строчение растительного волокна — капиллярное, т. е. волокно полое и в состоянии поглощать влагу. Это связано с движением питательных веществ в растениях. Процесс диффузии влаги в растительном волокне происходит только внутри капилляров, оставляя сухим межволоконное пространство, в то время как, например, в стеклянных или минеральных волокнах влага конденсирует между волокнами, снижая при этом теплопроводность теплоизоляции. Недостатком растительных волокон является их недостаточная стойкость к возгоранию при повышенных температурах. Из-за полой структуры растительные волокна обладают низкой плотностью и, кроме того, стоимость их невысока. Поэтому в настоящее время волокна растительного происхождения после необходимой обработки используют для получения звуко- и теплоизоляционных материалов разного назначения. Так, в патенте американской компании «Unifrax» [13] предложена многослойная огнезащитная теплоизоляция, включающая слой термостойких неорганических волокон и слой эндотермического наполнителя. Каждый из этих слоев может содержать органическое или неорганическое связующее. В качестве термостойких неорганических волокон могут быть выбраны поликристаллические волокна на основе Al_2O_3 , минеральная вата, стеклянные, кварцевые волокна или их смесь. Связующее может быть органическим или неорганическим. Термоотверждаемое органическое связующее, которое сохраняет гибкость после отверждения, может быть выбрано из группы, содержащей латексы, сополимеры стирола и бутадиена, акрилонитрил, полиуретан, полиамиды, силиконы и другие смолы. Неорганическое связующее может быть использовано наряду с органическим или вместо него. Это могут быть коллоидные оксиды кремния, алюминия, циркония или их смесь. В качестве эндотермического наполнителя предложены гидратированные неорганические материалы, такие как гидраты оксида алюминия, бората цинка, сульфата кальция и др. Огнезащитная теплоизоляция может быть выполнена как жесткой, так и гибкой. Получают ее методом вакуумного формования из водных волокнистых суспензий.

Еще один прием улучшения теплоизоляционных и огнестойких характеристик материала при сохранении низкой плотности — использование в составе теплоизоляции органических материалов, способных обугливаться под воздействием температуры и служить препятствием для распространения пламени, а также терморасширяемых материалов. Примером такого материала является гибкий тепло- и огне-

стойкий материал, предложенный компанией «British Technology Group» [14]. Материал содержит органические и неорганические волокна, а также органический терморасширяемый наполнитель, что позволяет ему сохранять гибкость и термостойкость в рабочем интервале температур вплоть до 500 °С, а также выдерживать воздействие пламени и температуры до 1200 °С до 10 мин. Органические волокна, содержащиеся в таком материале, должны быть подвергнуты специальной обработке веществом, замедляющим воспламенение, для доминирования реакции карбонизации над процессом механической деградации. Разработчики материала выяснили, что при совместном обугливание органического волокна и расширяемого наполнителя в интервале от 200 до 500 °С поверхность волокна смачивается жидкими кислотными веществами разлагающегося расширяемого наполнителя. В результате создается усиленная волокнами аморфная структура с углеродными связями, способная к дальнейшему расширению. Выше 500 °С окисление угля на воздухе начинается на поверхности и распространяется внутрь со скоростью, зависящей от диффузии кислорода в структуру. При этом находящиеся в составе гибридного материала неорганические термостойкие волокна задерживают полное окисление угля в материале на срок от 2 до 10 мин до 1200 °С. Неорганические волокна образуют скелетную структуру, которая сохраняет свойства теплоизоляции даже после полной газификации всех углеродсодержащих компонентов в материале. Облицовку нетканого материала авторы предлагают выполнять из органических тканей, подвергнутых противопожарной обработке, например из хлопковой, обработанной фосфор- и азотсодержащими замедлителями горения, или сеткой Visil. Гибкий огнестойкий теплозащитный материал согласно данному изобретению может быть сконструирован в соответствии с требованиями для конкретного применения — иметь заранее заданную плотность, толщину, максимальную рабочую температуру.

В результате анализа научной литературы выяснилось, что основными тенденциями развития этого класса материалов являются уменьшение массы теплоизоляции, улучшение их тепловых и пожаробезопасных характеристик и снижение стоимости. В качестве сердцевины теплозвукоизоляции используют волокнистые или вспененные гибкие материалы, рабочая температура которых может быть различной — от 400 до 1100 °С в зависимости от условий эксплуатации. Теплоизоляция имеет влагозащитную оболочку, как правило из полимерных пленок, а также дополнительные защитные слои материалов, обеспечивающие прочность теплоизоляции и ее пожаробезопасность. Связующие, входящие в состав теплоизоляции,

должны обеспечивать ее гибкость, гидрофобность и обладать огнестойкостью.

Снижение плотности теплоизоляционной системы реализуют путем введения в состав волокнистой теплоизоляции легковесных волокон растительного происхождения. Для повышения пожаробезопасности разработаны новые виды высокотермостойких волокон, а также защитных покрытий, отвечающих современным требованиям авиационных правил. Пожаробезопасность теплоизоляционной системы повышают за счет введения в полимерную оболочку теплоизоляционной системы стойких к возгоранию слоев, таких как отражающий высокотемпературный минерал (например, вермикулит), металлическая фольга, высокотемпературная бумага на основе огнеупорных оксидных волокон. Повышения рабочей температуры теплоизоляции достигают за счет использования высокотермостойких волокон и создания гибридных тонкослойных композиций, объединяющих высокотемпературные оксидные волокна и гибкие полимерные материалы. Снижение стоимости материала достигается за счет использования недорогих исходных материалов при изготовлении волокнистых матов для теплоизоляции, а также организации крупносерийных производств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам анализа информации, в качестве основных исходных компонентов волокнистого мата были выбраны минеральные волокна (базальтовые волокна материала марки БУТВ, кварцевые волокна марки ТКВ) и ктонизированное льняное волокно, в качестве связующего компонента — сульфозфир целлюлозы, полученный переработкой льняного волокна, эмульсия поливинилацетата и полиэфирное волокно, для облицовки материала — кварцевый холст марки ХКВ и кремнеземная ткань марки КТ-Э-105. Предварительные эксперименты проведены в распылительной сушилке «Niro Atomaizer» с использованием форсунки для создания потока воздуха и на нестандартной установке по изготовлению гибкой теплоизоляции. Ряд исследований проведен на опытно-промышленном оборудовании.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Образцы теплозвукоизоляционных волокнистых материалов низкой плотности (рис. 1) были изготовлены методом аэрационного осаждения путем распыления волокон в потоке сжатого воздуха (давление воздуха 6 ат). Исследования проводили с использованием следующих связующих компонентов: поливинилацетатной эмульсии (1 %-ная водная), сульфозфира целлюлозы (2 %-ный водный раствор), полиэфирных волокон. Связующие компоненты вводили в образцы гибкого теплозвукоизоляционного методом аэраци-



Рис. 1. Образцы материала на основе базальтового волокна (а), котонина (б), кварцевого волокна (в) и смеси трех видов волокон (з), полученные методом аэрационного осаждения

онного осаждения на основе смеси органических (котонизированное льняное) и неорганических (базальтовое БУТВ и кварцевое ТКВ) волокон в процессе осаждения волокнистого мата и после его осаждения с помощью распылителей (для жидких компонентов). После введения связующих образцы волокнистого мата проходили термообработку: с поливинилацетатной эмульсией при 80 °С, с сульфозфиром целлюлозы при 100 °С, с полиэфирными волокнами при 180 °С. Исследовали зависимости плотности образцов от вида

связующих компонентов. Образцы с разными видами связующего показаны на рис. 2. Плотность экспериментальных образцов теплозвукоизоляционного волокнистого материала в сравнении с аналогами приведена в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты испытаний показали, что изготовленные методом аэрационного осаждения экспериментальные образцы теплозвукоизо-

Таблица 1. Плотность экспериментальных образцов теплозвукоизоляционного волокнистого материала в сравнении с аналогами

№ п/п	Основной материал образцов	Связующее	Способ введения связующего	Плотность, кг/м ³
1	Кварцевое, базальтовое, котонизированное льняное волокно	Поливинилацетатная эмульсия	В процессе осаждения волокнистого мата	11,5
2	Смесь кварцевого, базальтового и котонизированного льняного волокон	То же	После осаждения волокнистого мата	8,2
3	Смесь кварцевого, базальтового и котонизированного льняного волокон	Сульфозфир целлюлозы	В процессе осаждения волокнистого мата	9,9
4	Смесь кварцевого, базальтового и котонизированного льняного волокон	То же	После осаждения волокнистого мата	9,5
5	Смесь кварцевого, базальтового и котонизированного льняного волокна с полиэфирным волокном	Нет	В процессе осаждения волокнистого мата	7,6
6	Отечественный аналог — волокнистый теплозвукоизоляционный материал АТМ-1	—	—	10,0
7	Зарубежный аналог — волокнистый теплозвукоизоляционный материал Microlite AA blanket	—	—	9,6



Рис. 2. Образцы материала, полученные с использованием поливинилацетатной эмульсии (а), раствора сульфозфира целлюлозы (б) и полиэфирного волокна (в)

ляционных волокнистых материалов с использованием в качестве связующих компонентов поливинилацетатной эмульсии, сульфозифра целлюлозы и полиэфирных волокон, вводимых в процессе формования волокнистого мата либо после его формования, по показателю плотности находятся на уровне отечественного (АТМ-1) и зарубежного (Microlite AA blanket) аналогов. Однако образцы с полиэфирным волокном были недостаточно равномерно перемешаны в процессе осаждения волокнистого мата. Это привело к неравномерному закреплению волокнистого мата, таким образом, к разрушению материала в тех зонах, где полиэфирные волокна отсутствовали. Образцы с растворными связующими компонентами (поливинилацетатная эмульсия и сульфозифр целлюлозы), вводимыми после осаждения волокнистого мата, расслаивались, поскольку связующее не распределялось по всему объему волокнистого мата. Поэтому наиболее эффективным был признан способ введения растворного связующего в жидком виде (эмульсия или раствор) в процессе формования волокнистого мата. В дальнейших исследованиях имеет смысл применять более эффективные способы разволокнения материала.

С наиболее эффективным связующим компонентом — сульфозифром целлюлозы были изготовлены образцы волокнистого материала на основе смеси органических (котонизированное льняное) и неорганических волокон (базальтовое марки БУТВ и кварцевое марки ТКВ). Состав образцов: кварцевое волокно марки ТКВ 50 %, котонин 50 %; кварцевое волокно марки ТКВ 20 %, базальтовое волокно марки БУТВ 70 %, котонин 10 %; кварцевое волокно марки ТКВ 70 %, базальтовое волокно марки БУТВ 20 %, котонин 10 %. Образцы изготовлены на оборудовании опытно-промышленного участка в филиале ФГУП «ВИАМ». Результаты исследований приведены в табл. 2. Установлено, что все образцы теплозвукоизоляционных волокнистых материалов различного состава, изготовленные методом аэрационного осаждения, с использованием в качестве связующего компонента сульфозифра целлюлозы, вводимого в процессе формования волокнистого мата, по плотности и гибкости находятся на уровне отечественного и зарубежного аналогов и имеют высокое значение упругости.

Применение материала планируется в гражданской авиации. Условия эксплуатации предполагают рабочую температуру от -60 до +110 °С и кратковременно до +1200 °С в случае пожара, поэтому основой разрабатываемого материала должны стать высокотемпературные кварцевые волокна марки ТКВ. Как видно из результатов исследований, образцы разного состава по физико-механическим характеристикам находятся на одном уровне, поэтому как оптимальный определен следующий состав гибкого

теплозвукоизоляционного волокнистого материала: кварцевое волокно ТКВ 70–80 %; базальтовое волокно БУТВ 10–20 %; котонизированное льняное волокно 5–10 %. Определены физико-механические характеристики (плотность, гибкость, упругость) образцов низкой плотности оптимального состава (исходный материал). Исследованы изменения физико-механических свойств материала после температурных воздействий, характерных при условиях его эксплуатации (табл. 3). Анализ показал, что экспериментальные образцы после воздействия температур в интервале от -60 до +110 °С по плотности и гибкости находятся на уровне исходного образца, а также отечественного и зарубежного аналогов и имеют высокое значение упругости, а после кратковременного воздействия температуры 1200 °С сохраняют свою целостность.

Выбрано облицовочное покрытие для гибкого теплозвукоизоляционного волокнистого материала. Покрытие должно иметь низкую поверхностную плотность, повышенную термостойкость и обеспечивать высокую технологичность волокнистому материалу (облицованный материал должен иметь высокие гибкость и технологическую прочность). Были изготовлены экспериментальные образцы гибкого теплозвукоизоляционного волокнистого материала низкой плотности, облицованные холстом и кремнеземной тканью двумя способами: с помощью 1 %-ного раствора поливинилацетатной эмульсии и способом прошивки волокнистого материала непрерывной кварцевой нитью марки КС-11-17×1×2 (линейной плотностью 68 текс).

Таблица 2. Физико-механические характеристики образцов теплозвукоизоляционного волокнистого материала в сравнении с аналогами

№ п/п	Образец, состав	Плотность, кг/м³	Гибкость, мм	Упругость, %
1	Кварц 50 %, котонин 50 %	12,5	100	88
2	Кварц 20 %, базальт 70 %, котонин 10 %	11,2	100	88
3	Кварц 70 %, базальт 20 %, котонин 10 %	12,0	100	87
4	АТМ-1	10,0	—	—
5	Microlite AA blanket	9,6	—	—

Таблица 3. Физико-механические характеристики образцов теплозвукоизоляционного волокнистого материала оптимального состава после воздействия температур

№ п/п	Образец	Плотность, кг/м³	Гибкость, мм	Упругость, %
1	Исходный После воздействия температуры, °С:	12,0	100	87
2	-60	11,6	100	85
3	+110	11,8	100	97
4	+1200	19,5	300	64

Таблица 4. Плотность экспериментальных облицованных образцов теплозвукоизоляционного волокнистого материала в сравнении с аналогами

№ п/п	Вид облицовки	Способ крепления облицовки	Плотность, г/см ³
1	Холст ХКВ	При помощи поливинилацетатной эмульсии	14,1
2	» »	Прошив непрерывной кварцевой нитью	14,8
3	Ткань КТ-Э-105	При помощи поливинилацетатной эмульсии	17,3
4	» »	Прошив непрерывной кварцевой нитью	17,8

В табл. 4 приведена плотность экспериментальных облицованных образцов теплозвукоизоляционного волокнистого материала.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е. Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. — 2015. — № 1 (34). — С. 3–33.
2. **Каблов, Е. Н.** Материалы для изделия «Буран» — инновационные решения формирования шестого технологического уклада / Е. Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. — 2013. — № S2. — С. 3–10.
3. **Гращенков, Д. В.** О возможности использования кварцевого волокна в качестве связующего при получении легковесного теплозащитного материала на основе волокон Al_2O_3 / Д. В. Гращенков, Б. В. Щетанов, Е. В. Тинякова, Т. М. Щеглова // *Авиационные материалы и технологии*. — 2011. — № 4. — С. 8–14.
4. **Каблов, Е. Н.** России нужны материалы нового поколения / Е. Н. Каблов // *Редкие земли*. — 2014. — № 3. — С. 8–13.
5. **Каблов, Е. Н.** Волокнистые теплоизоляционные и теплозащитные материалы: свойства, области применения / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов // *Сб. тезисов докладов Международной науч.-техн. конф. «Фундаментальные проблемы высокоскоростных течений»*, Жуковский, 21–24 сентября 2004 г. — 2004. — С. 95, 96.
6. **Ивахненко, Ю. А.** Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений / Ю. А. Ивахненко, В. Г. Бабашов, А. М. Зимичев, Е. В. Тинякова // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № S. — С. 380–385.
7. **Каблов, Е. Н.** Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко, Ю. А. Балинова // *Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн.* — 2013. — № 2. — Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.03.2016).
8. *Авиационные материалы : справочник*. В 12 т. Т. 9. Теплозащитные, теплоизоляционные и композиционные

Результаты исследований показали, что экспериментальные образцы облицованного гибкого теплозвукоизоляционного волокнистого материала имеют большую в 1,2–1,7 раза плотность по сравнению с необлицованными образцами и при этом высокую технологичность. Было выбрано облицовочное покрытие гибкого теплозвукоизоляционного волокнистого материала кварцевым холстом марки ХКВ, так как с его помощью можно изготовить материал наименьшей плотности. Полученный материал содержит в качестве основы минеральные волокна, волокна растительного происхождения и органическое связующее, плотность материала не более 15 кг/м³.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» А. С. Бондаренко и О. А. Назарову за помощь в проведении экспериментов.

материалы, высокотемпературные неметаллические покрытия. — М. : ВИАМ, 2011. — С. 31.

9. **Бабашов, В. Г.** Высокотемпературный гибкий волокнистый теплоизоляционный материал / В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик // *Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн.* — 2015. — № 1. — Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.03.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-3-3.

10. **Ивахненко, Ю. А.** Состояние и перспективы развития теплозвукоизоляционных пожаробезопасных материалов / Ю. А. Ивахненко, В. В. Кузьмин, А. С. Беспалов // *Проблемы безопасности полетов*. — 2014. — № 7. — С. 27–30.

11. **Зимичев, А. М.** К вопросу применения дискретных волокон из тугоплавких оксидов для формирования сердечника термостойких уплотнительных шнуров / А. М. Зимичев, Н. М. Варрик // *Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн.* — 2015. — № 2. — Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.03.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-7-7.

12. **Бабашов, В. Г.** Теплоизоляционные материалы для современных летательных аппаратов / В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик // *Новости материаловедения. Наука и техника*. — 2016. — № 3 (21). — С. 1.

13. **Пат. 2011126957 США.** Multi-layer fire protection material. — № 12/945012; заявл. 12.11.10; опубл. 02.06.11.

14. **Пат. 2279084 Великобритания.** Fire and heat resistant materials. — № 9416169.2; заявл. 19.03.93; опубл. 21.12.94.

15. **Пат. 2553870, Российская Федерация.** Способ получения волокнистого теплоизоляционного материала. — № 2014107965/02; заявл. 03.03.14; опубл. 20.06.15, Бюл. № 17. ■

Получено 25.01.17

© В. Г. Бабашов, А. С. Беспалов, А. В. Истомин, Н. М. Варрик, 2017 г.

Шероховатость SiSiC-керамики

Д. т. н. В. В. Кузин (✉), к. т. н. С. Ю. Фёдоров, д. т. н. С. Н. Григорьев

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

УДК 666.3:546.281'261:[621.923.4:621.921.34

ВЗАИМОСВЯЗЬ РЕЖИМОВ АЛМАЗНОГО ШЛИФОВАНИЯ С СОСТОЯНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ SiSiC-КЕРАМИКИ

Приведены результаты исследования влияния режимов плоского шлифования алмазными кругами на состояние поверхности реакционно-спеченной керамики на основе карбида кремния (SiSiC-керамики). Выявлено влияние глубины шлифования, продольной и поперечной подач на шероховатость, волнистость и морфологию обработанной поверхности. Установлено, что поверхность образцов SiSiC-керамики после шлифования характеризуется оригинальным морфологическим рисунком.

Ключевые слова: шлифование, реакционно-спеченная керамика на основе карбида кремния (SiSiC-керамика), шероховатость, волнистость, морфология, поверхность.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные физико-механические и теплофизические свойства карбида кремния и возможное сочетание его политипов в едином объеме позволяют эффективно использовать композиционные материалы на его основе в разных областях [1–4]. Ярким примером востребованности этой группы материалов является реакционно-спеченная керамика на основе карбида кремния (SiSiC-керамика), обладающая высокими показателями твердости, прочности, износостойкости, тепло- и термостойкости, устойчивости к окислению и радиационному воздействию, а также стабильностью размеров [5–8]. Столь привлекательный для конструкторов комплекс свойств является базой для постоянного расширения области применения SiSiC-керамики [9]. Имеются положительные примеры использования этой керамики для изготовления подшипников скольжения и качения, торцовых уплотнений, запорной арматуры, форсунок для распыления топливных смесей, элементов бронезащиты, режущих и деформирующих инструментов, а также установок, эксплуатируемых в условиях высоких температур, сильного воздействия радиации и химически агрессивных сред [10–16].

Однако эти изделия имеют высокую себестоимость изготовления из-за низкой производительности процессов алмазной обработки и технологических трудностей выполнения жестких требований к качеству поверхности [17–19]. Это

определяет актуальность решения комплекса задач, которые способны обеспечить дальнейшее расширение области практического применения SiSiC-керамики [20]. Прежде всего, необходимо создать технологию алмазной обработки высокоточных деталей сложной формы из SiSiC-керамики, обеспечивающей их высокие эксплуатационные характеристики. Поэтому выявление закономерностей влияния алмазного шлифования на точность и состояние поверхности деталей из SiSiC-керамики является актуальной научно-технической задачей. В настоящей работе поставлена и решена задача по выявлению влияния параметров режима шлифования на состояние поверхности SiSiC-керамики.

Эта статья является заключительной работой в комплексе исследований, выполненных в МГТУ «Станкин» по исследованию состояния поверхности образцов из разных керамических материалов после шлифования. Их результаты ранее опубликованы в статьях [21–24].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные положения экспериментальной методики приведены в статье [21]. Для исследований использовали образцы керамики на основе карбида кремния, изготовленные по технологии реакционного спекания (SiSiC-керамика), обладающие следующими свойствами: предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ 390 МПа, трещиностойкость K_{Ic} 4,0 МПа·м^{1/2}, плотность ρ 3,05 г/см³, твердость HRA 92. Образцы шлифовали алмазными кругами 1A1 300×20×6×127 B2-01 100 % AC6 160/125 при следующих режимах: продольная подача $S_{пр}$ = 5 ÷ 15 м/мин, поперечная подача $S_{поп}$ = 0,5 ÷ 1,5 мм/ход, глубина шлифования t = 0,01 ÷ 0,05



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

мм. Скорость круга во всех экспериментах оставалась постоянной, $v_{кр} = 30$ м/с. Параметры шероховатости Ra и волнистости Wa шлифованной поверхности измеряли с использованием прибора «Hommel Tester T 8000». Анализ морфологии поверхности и структуры поверхностного слоя изучали с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA3 LMN.

Исследования выполнены в три этапа: на первом — изучено влияние параметров режима шлифования на параметры Ra и Wa поверхности SiSiC-керамики, на втором — выявлены особенности морфологического рисунка поверхностей, на третьем — проанализировано влияние параметров режима шлифования на морфологию поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования влияния параметров режима шлифования на параметры шероховатости Ra и волнистости Wa обработанной поверхности SiSiC-керамики установлено, что интенсификация режима приводит к их возрастанию. С увеличением $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) Ra возрастает от 0,36 до 0,65 мкм и от 0,61 до 0,75 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно (рис. 1, а). Увеличение $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) приводит к возрастанию Ra от 0,41 до 0,67 мкм и от 0,66 до 0,78 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно (рис. 1, б). При увеличении t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр} = 10$ м/мин, $S_{поп} = 1$ мм/ход) Ra возрастает от 0,35 до 0,61 мкм и от 0,59 до 0,66 мкм в продольном и поперечном направлении соответственно (рис. 1, в). Па-

раметр Wa обработанной поверхности образцов SiSiC-керамики возрастает от 3,8 до 5,8 мкм при увеличении $S_{пр}$ в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм, рис. 2, а). С увеличением $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{пр} = 10$ м/мин, $t = 0,04$ мм) Wa возрастает от 4,7 до 6,7 мкм (рис. 2, б), а с повышением t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{пр} = 10$ м/мин, $S_{поп} = 1$ мм/ход) приводит к росту Wa от 3,4 до 5,4 мкм (рис. 2, в).

Столь существенное влияние режима шлифования на Ra и Wa шлифованных поверхностей определяется специфическими особенностями формирования поверхностного слоя SiSiC-керамики. Эти особенности связаны главным образом со спецификой структуры реакционно-спеченного карбида по отношению к структуре керамических материалов на основе нитрида кремния, оксидов алюминия и циркония [25]. Типичная структура «каркасного» типа SiSiC-керамики показана на рис. 3, а. Полости вокруг «сросшихся» зерен первичного карбида кремния 1 размерами до 50 мкм, образующих «непрерывный каркас», заполнены достаточно равномерно распределенной многокомпонентной фазой 2. Эта фаза, занимающая до 15 % объема керамики, сформирована плотноупакованными мелкими зернами вторичного карбида кремния, чистого кремния и углерода, а также примесями (железо и алюминий). В объеме керамики отсутствуют поры.

Различия в свойствах первичного SiC и многокомпонентной фазы определяют особый характер разрушения SiSiC-керамики, что хорошо заметно на ее изломе после однократного ударного нагружения. Зерна первичного SiC разрушаются по

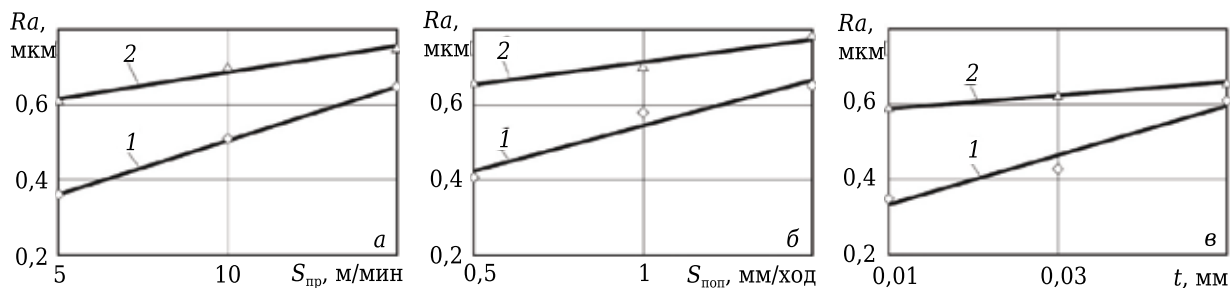


Рис. 1. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на Ra шлифованной поверхности керамических образцов в продольном (1) и поперечном (2) направлении

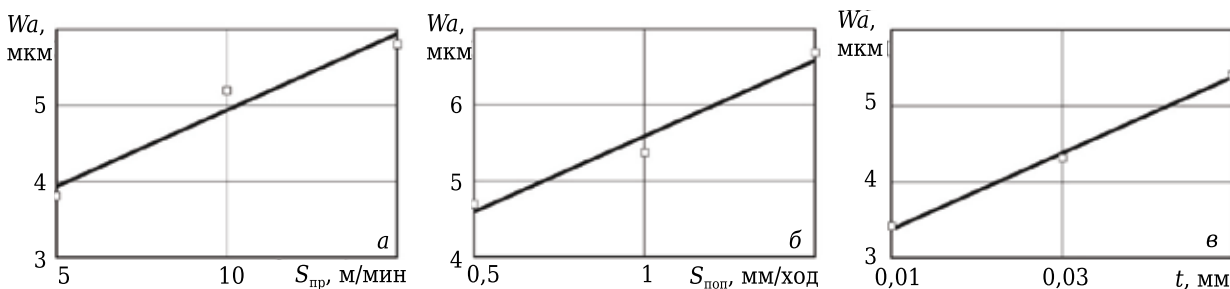


Рис. 2. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на Wa шлифованной поверхности керамических образцов

транскристаллитному механизму, а многокомпонентная фаза — по межкристаллитному. Это обстоятельство оказывает определяющее влияние на характер формирования поверхностного слоя SiSiC-керамики при шлифовании. Типичная морфологии поверхности образцов SiSiC-керамики после шлифования характеризуется хаотичным чередованием участков, имеющих развитый (шагреновый) 3 и сглаженный (глянцевый) 4 рельефы (рис. 3, б). Эти участки имеют разные размеры и форму, которые не коррелируют с размером и формой фаз в структуре исходной керамики. Отношение площадей этих участков зависит от режима шлифования.

Участки поверхности с развитым рельефом имеют морфологический рисунок, в основе которого находятся волнообразные гребни 1, образованные в результате пластической деформации (рис. 4, а). Другим элементом этого морфологического рисунка являются остро ограниченные выступы 2, на которых отсутствуют следы пластической деформации. Поверхность керамики, свободная от волнообразных гребней и остро ограниченных выступов, имеет многочисленные мелкие выступы 3, углубления 4 и трещины 5. На участках с развитым рельефом отсутствуют характерные следы воздействия алмазных зерен круга на керамическую поверхность в виде выступов, впадин и рисок.

Участки со сглаженным рельефом имеют все характерные признаки «шлифованной керамической поверхности». Пластически деформированный слой, покрывающий исходную структуру керамики, имеет выраженные выступы 6 и впадины 7 (см. рис. 4, б). На поверхности впадин пластически деформированный слой распределен достаточно равномерно, а на выступах этот слой имеет более развитую морфологию за счет наплывов 8. Эти наплывы образуются в результате пластической деформации поверхностного слоя керамики, в том числе «выдавливания» материала из внутренних объемов впадин. Также на этой поверхности обнаружены многочисленные продольные риски 9, образующиеся в результате проскальзывания «пассивных» алмазных зерен по поверхности керамики, а также разнонаправленные трещины 10 и области локального разрушения керамики. Эти следы воздействия алмазных зерен круга на керамическую поверхность наиболее четко проявляются при интенсивном режиме шлифования.

Поверхность SiSiC-керамики после шлифования (участки как с развитым рельефом, так и со сглаженным) характеризуется высокой степенью дефектности. На ней имеются поверхностные сколы (рис. 5, а), фасетчатые сколы (рис. 5, б) и области локального разрушения керамики (рис. 5, в). Эти поверхностные дефекты, имеющие разные форму, размеры и природу происхождения, придают морфологии поверх-

ности SiSiC-керамики специфический и весьма развитый рельеф.

Размеры поверхностных сколов, как правило, превышают размеры зерен первичного SiC (>50 мкм), а их боковые поверхности и дно имеют пра-

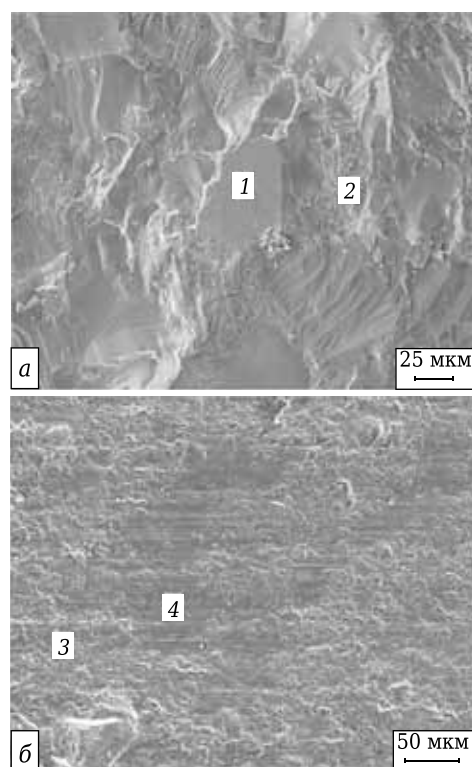


Рис. 3. Структура SiSiC-керамики и состояние ее поверхности после шлифования

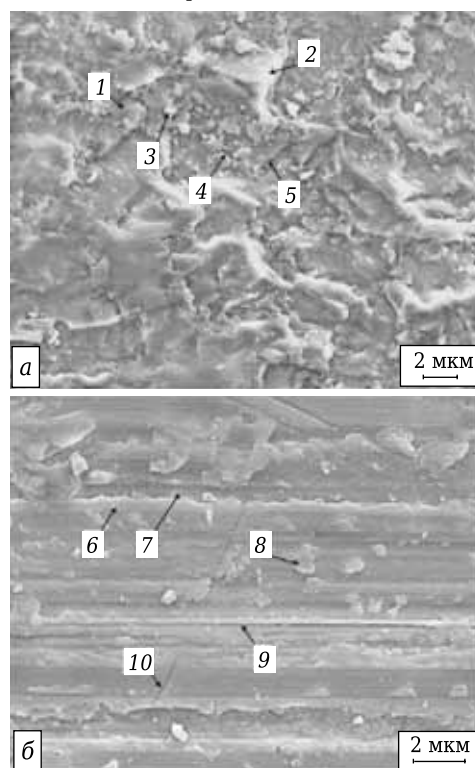


Рис. 4. Типичные морфологические рисунки шлифованной поверхности SiSiC-керамики

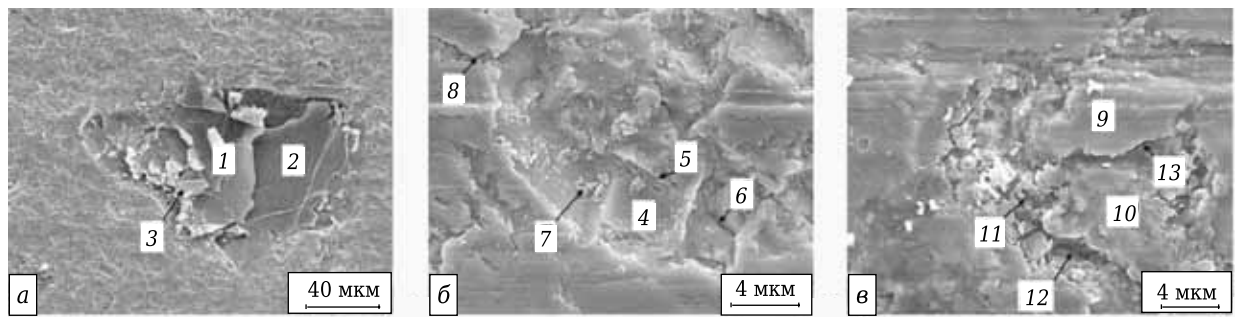


Рис. 5. Дефекты на шлифованной поверхности SiSiC-керамики

вильную внутреннюю огранку (см. рис. 5, а). Остаточные фрагменты 1 разрушенного зерна и грани 2 соседних зерен, создающие эту огранку, свидетельствуют о том, что природа образования этих дефектов связана с вырывом частично или полностью разрушенных поверхностных зерен первичного SiC. В большинстве случаев вырыв этих зерен сопровождается хрупким разрушением многокомпонентной фазы, прилегающей к ним. На дне поверхностных сколов собираются осколки зерен 3, диспергированные при шлифовании.

Фасетчатые сколы (см. рис. 5, б), образовавшиеся на поверхности SiSiC-керамики после шлифования, являются результатом многоциклового хрупкого разрушения зерен первичного SiC. Этот вид разрушения происходит под действием последовательных ударных контактов алмазных зерен круга с выступающими зер-

нами первичного SiC, надежно закрепленных в каркасе. В результате этих воздействий на зерне образуются фасетки 4 размерами до 10 мкм, которые по периметру обрамлены своеобразным бордюром 5. На дне этих сколов имеются многочисленные трещины 6, которые, как правило, имеют замкнутую траекторию роста. Размеры фасетчатых сколов не превышают 50 мкм (меньше размеров зерен первичного SiC). Глубина фасетчатых сколов, в которых также скапливается шлам от шлифования, значительно меньше глубины поверхностных сколов. Вокруг фасетчатых сколов образуются разнонаправленные трещины 8 со стохастичной траекторией роста, что подтверждает циклический характер образования фасетчатых сколов.

Области локального разрушения керамики, образующиеся на участках со сглаженным рельефом, имеют хаотичную «многоотростковую» форму, сравнимую с формой многокомпонентной связки в структуре исходной SiSiC-керамики (см. рис. 5, в). Эти области, как правило, обрамляют срезанные вершины 9 соседних зерен первичного SiC, а их дно «выложено» мелкими зернами 10, между которыми имеются пустоты 11 разных размеров. На дне этих областей имеются многочисленные трещины 12, зародившиеся на границах зерен. Выявленные признаки свидетельствуют о хрупкой природе образования областей локального разрушения керамики за счет интенсивного развития трещин в пластически деформированном слое, сформировавшемся на многокомпонентной фазе SiSiC-керамики.

Пластически деформированный слой при шлифовании SiSiC-керамики формируется как на площадках, образованных при срезании выступающих зерен первичного SiC (рис. 6, а), так и на площадках, образованных многокомпонентной фазой (рис. 6, б). Внешняя поверхность слоя на разных площадках является практически идентичной и характеризуется высокой дефектностью, а его толщина и структура существенно отличаются. На зернах первичного SiC формируется слой 1 толщиной до 1 мкм, плотно контактирующий с зерном SiC (см. рис. 6, а), причем интенсификация режима шлифования приводит к увеличению его толщины. На гра-

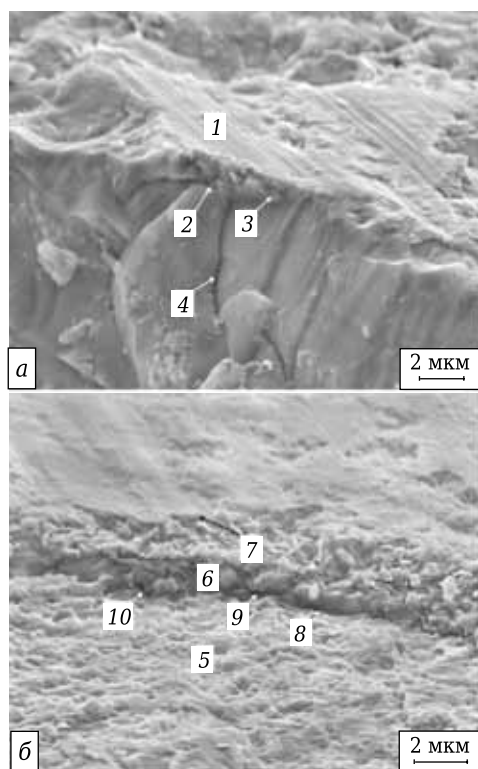


Рис. 6. Структура поверхностного слоя SiSiC-керамики после шлифования

нице 2 зерно – слой имеются отдельные мелкие осколки 3 от крупных зерен, плотно заделанные в пластически деформированный материал. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения зерен высокотвердого SiC включает макро- и микроразрушения, которые сопровождаются пластической деформацией. Также на рис. 6, а виден один из вариантов разрушения зерна первичного SiC посредством сколов его фрагментов. Трещина 4, зародившаяся на поверхности зерна SiC, распространяется в его внутренний объем и приводит к его частичному или полному разрушению.

На площадках, образованных многокомпонентной фазой, формируется слой толщиной до 3 мкм, имеющий сложную структуру. К поверхности исходной керамики 5 (см. рис. 6, б) примыкает слой высокопористого мелкозернистого материала 6, на котором «размазан» слой 7 пластически-деформированного материала толщиной до 1 мкм. На границе 8 исходная керамика – слой образуются трещины 9 и поры 10, по которым происходит отслоение поврежденного слоя под действием приложенной механической нагрузки. По этой причине целесообразно считать слой толщиной до 3 мкм «поврежденным».

Обобщение выявленных особенностей морфологического рисунка поверхности SiSiC-керамики после шлифования свидетельствует о сложности явлений, происходящих при высокоскоростном контакте алмазного круга с крупнозернистой поверхностью этой керамики. Интенсивность этих явлений зависит от многих факторов, среди которых особое место занимают силовые и тепловые нагрузки, определяемые режимом шлифования [26].

Установлено, что параметры режима шлифования существенно влияют на морфологию обработанной поверхности SiSiC-керамики, причем эффект от увеличения $S_{пр}$, $S_{поп}$ и t практически одинаков. При увеличении этих параметров режима шлифования: 1 — возрастает площадь участков со сглаженным рельефом, на которых более заметными становятся выступы, впадины и риски; 2 — приобретают большую развитость и ориентированность волнообраз-

ные гребни на участках с развитым рельефом; 3 — увеличиваются число и размеры поверхностных сколов, фасетчатых сколов и областей локального разрушения керамики; 4 — возрастает толщина поврежденного слоя. Наибольшие значения этих характеристик поверхностного слоя керамики зафиксированы после шлифования с наибольшей глубиной $t = 0,05$ мм ($S_{пр} = 10$ м/мин, $S_{поп} = 1$ мм/ход). В этом случае толщина поврежденного слоя достигает 3 мкм, а его поверхность имеет наиболее выраженные выступы, впадины и риски, что коррелирует с результатами по шероховатости.

В качестве примера на рис. 7 показаны микрофотографии, характеризующие влияние продольной подачи. Видно, что после шлифования при $S_{пр} = 5$ м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) практически вся поверхность имеет развитый рельеф, а участки со сглаженным рельефом занимают 10–15 % обработанной поверхности (см. рис. 7, а). На участках с развитым рельефом имеются в большом количестве остро ограниченные выступы, волнообразные гребни не имеют заметной ориентации. Выступы, впадины и риски на шлифованной поверхности практически отсутствуют, однако в большом количестве присутствуют фасетчатые сколы минимальных размеров (до 10 мкм) и глубины (до 3 мкм). На участках со сглаженным рельефом обнаружены отдельные области локального разрушения, а толщина поврежденного слоя на поверхности керамики после шлифования на этом режиме не превышает 0,5 мкм.

После шлифования образцов при $S_{пр} = 10$ м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) общая площадь участков со сглаженным рельефом увеличивается до 25 % (см. рис. 7, б). На этих участках проявляются следы контактного воздействия алмазных зерен на поверхность — выступы, впадины, наплывы и риски. Рельеф участков с развитым рельефом становится более выраженным за счет ориентации волнообразных гребней в направлении поперечной подачи и практического отсутствия остро ограниченных выступов. Одновременно с увеличением числа фасетчатых сколов возрастают их размер (до 15 мкм) и глубина

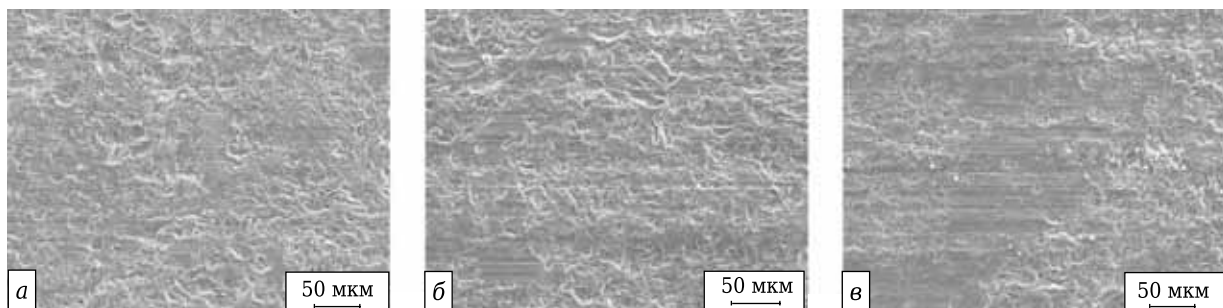


Рис. 7. Влияние $S_{пр}$ на морфологию шлифованной поверхности SiSiC-керамики

(до 5 мкм); также увеличиваются число и размеры областей локального разрушения керамики. На поверхности SiSiC-керамики обнаружены единичные поверхностные сколы размерами до 40 мкм. Толщина поврежденного слоя увеличивается до 1 мкм.

После шлифования образцов с наибольшей продольной подачей $S_{пр} = 15$ м/мин ($S_{поп} = 1$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) рельеф поверхности SiSiC-керамики заметно изменяется за счет резкого увеличения общей площади участков со сглаженным рельефом, а также числа и размеров поверхностных и фасетчатых сколов (см. рис. 7, в). На участках со сглаженным рельефом, которые занимают до 50 % шлифованной поверхности, имеются четко выраженные выступы, впадины (шириной до 8 мкм), наплывы и риски. Волнообразные гребни на участках с развитым рельефом приобретают наибольшую развитость, а остро огранные выступы отсутствуют. Заметно увеличивается число поверхностных и фасетчатых сколов, причем глубина последних возрастает до 15 мкм. Толщина поврежденного слоя на поверхности керамики после шлифования при этом режиме составляет до 2 мкм; во впадинах образуются многочисленные и хаотично расположенные трещины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований установлено, что увеличение $S_{пр}$ от 5 до 15 м/мин, $S_{поп}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход и t от 0,01 до 0,05 мм при плоском алмазном шлифовании SiSiC-керамики приводит к возрастанию Ra в 1,6–1,8 раза и в 1,1–1,2 раза в продольном и поперечном направлениях соответственно. При этом Wa увеличивается в среднем в 1,5 раза при изменении параметров режима шлифования в указанных диапазонах.

Библиографический список

1. Гнесин, Г. Г. Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 215 с.
2. Лучинин, В. В. Карбид кремния — стратегический материал электроники будущего / В. В. Лучинин, П. П. Мальцев, Е. П. Маляков // Электроника: наука, технология, бизнес. — 1997. — № 3/4. — С. 61–64.
3. Гаршин, А. П. Конструкционные карбидокремниевые материалы / А. П. Гаршин, В. В. Карлин, Г. С. Олейник [и др.]. — Л. : Машиностроение, 1975. — 152 с.
4. Душко, О. В. Композиционные износостойкие материалы на основе карбида кремния / О. В. Душко, А. П. Уманский, Д. О. Пушкарёв // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — С. 22–24.
5. Подоба, А. П. Микроструктура и некоторые физико-механические свойства керамики из карбида кремния / А. П. Подоба, Л. С. Голубяк, В. Г. Кулич [и др.] // Сверхтв. материалы. — 1986. — № 6. — С. 18–20.
6. Andrews, A. Electrochemical corrosion of solid and liquid phase sintered silicon carbide in acidic and

Поверхность образцов SiSiC-керамики после шлифования характеризуется оригинальным морфологическим рисунком, основу которого создают хаотично чередующиеся участки с развитым и сглаженным рельефом. На участках с развитым рельефом, сформированных волнообразными гребнями, отсутствуют характерные следы воздействия алмазных зерен круга на керамику в виде выступов, впадин и рисков. Участки со сглаженным рельефом образуют пластически деформированный слой, на поверхности которого имеются выступы, впадины, наплывы, риски, области локального разрушения керамики и разнотеленные трещины. Специфическим дефектом поверхности SiSiC-керамики после шлифования являются поверхностные и фасетчатые сколы, образование которых связано с вырывом, полным и частичным разрушением крупных зерен первичного SiC. На зернах первичного SiC формируется пластически деформированный слой толщиной до 1 мкм, а на площадках, образованных многокомпонентной фазой, формируется поврежденный слой толщиной до 3 мкм.

Параметры режима шлифования существенно влияют на морфологию обработанной поверхности SiSiC-керамики. Интенсификация режима резания приводит к увеличению площади участков со сглаженным рельефом, толщины поврежденного слоя, числа и размеров поверхностных и фасетчатых сколов, а также областей локального разрушения керамики. При этом большую развитость приобретают волнообразные гребни на участках с развитым рельефом, а также выступы, впадины и риски на участках со сглаженным рельефом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности.

- alkaline environments / A. Andrews, M. Herrmann, M. Sephton [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 2127–2135.
7. Гаршин, А. П. Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционноспеченного карбида кремния / А. П. Гаршин, Ю. Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 8. — С. 2–8.
8. Гнесин, Г. Г. Влияние структуры на механические свойства реакционноспеченных карбидокремниевых материалов / Г. Г. Гнесин, И. В. Гриднева, Ю. П. Дыбань [и др.] // Порошковая металлургия. — 1987. — № 9. — С. 61–67.
9. Параносенков, В. П. Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, М. А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 37–40.
10. Келина, И. Ю. Ударопрочная керамика на основе карбида кремния / И. Ю. Келина, В. В. Ленский, Н. А.

Голубева [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 1/2. — С. 17–24.

11. Кузин, В. В. Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.

Kuzin, V. V. Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.

12. Aghajanian, M. K. A new family of reaction bonded ceramics for armor applications / M. K. Aghajanian, B. N. Morgan, J. R. Singh // Ceram. Trans. — 2002. — Vol. 134. — P. 527–539.

13. Кузин, В. В. Инструментальное обеспечение высокоскоростной обработки резанием / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Вестник машиностроения. — 2005. — № 9. — С. 46–50.

Kuzin, V. V. Tooling for high-speed cutting / V. V. Kuzin, S. I. Dos'ko, V. F. Popov, S. Yu. Fedorov, M. Yu. Fedorov // Russian Engineering Research. — 2005. — Vol. 25, № 9. — P. 20–25.

14. Лебедев, А. А. Радиационная стойкость SiC и детекторы жестких излучений на его основе / А. А. Лебедев, А. М. Иванов, Н. Б. Строкан // Физика и техника полупроводников. — 2004. — Т. 38, вып. 2. — С. 129–150.

15. Cvetković, S. Ultra-precision dicing and wire sawing of silicon carbide (SiC) / S. Cvetković, C. Morsbach, L. Rissing // Microelectron. Eng. — 2011. — Vol. 88. — P. 2500–2504.

16. Душко, О. В. Износостойкие керамические торцовые уплотнения для нефтехимической промышленности / О. В. Душко, Д. О. Пушкарев // Процессы абразивной обработки, абразивные инструменты и материалы : сб. ст. междунар. науч.-техн. конф. — Волжский : ВИСТех (филиал) ВолгГАСУ, 2004. — С. 61–63.

17. Agarwal, Sanjay. Optimizing machining parameters to combine high productivity with high surface integrity in grinding silicon carbide ceramics / Sanjay Agarwal // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 6244–6262.

18. Cao, Jianguo. Material removal behavior in ultrasonic-assisted scratching of SiC ceramics with a single diamond tool / Jianguo Cao, Yongbo Wu, Dong Lu [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2014. — Vol. 79. — P. 49–61.

19. Zhang, Quanli. Amorphization and segregation based surface generation of Reaction-Bonded Si/SiC composites under micro grinding / Quanli Zhang, Suet To, Qingliang Zhao [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2015. — Vol. 95. — P. 78–81.

20. Душко, О. В. Алмазное шлифование карбидокремневой керамики для машиностроения / О. В. Душко, В. М. Шумячер. — Волгоград : Волг-ГАСУ, 2009. — 80 с.

21. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 65–70.

Kuzin, V. V. Roughness of High Hardness Ceramic Correlation of Diamond Grinding Regimes with Al_2O_3 -Ceramic Surface Condition / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57. — P. 388–393.

22. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3 -TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.

23. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности керамики на основе диоксида циркония / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 60–65.

24. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Si_3N_4 -керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 67–70.

25. Кузин, В. В. Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

Kuzin, V. V. Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

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

Получено 13.02.17

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров,
С. Н. Григорьев, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**ЕАМС — Европейский конгресс
по высокотехнологичным материалам**

г. Стокгольм, Швеция
22–24 августа 2017 г.



www.vbripress.com/eamc

УДК 666.76.001.8

АНАЛИЗ МИРОВОГО РЫНКА СЫРЬЯ И ОГНЕУПОРОВ

Проанализирован рынок огнеупорного сырья и рынок огнеупоров. Отмечено, что глобальный спрос на огнеупорные материалы будет расти на 3,4 % в год и к концу 2016 г. достигнет 46,3 млн т. Лидером рынка огнеупоров по-прежнему остается Китай. В настоящее время в Китае зарегистрировано более 2000 производителей огнеупорных сырья и готовой продукции. Отмечен значительный прогресс производства огнеупорных материалов в Индии, в которой действует более 100 производителей огнеупорных материалов.

Ключевые слова: рынок огнеупорного сырья, рынок огнеупоров, удельный расход огнеупоров, выплавка стали, реструктуризация огнеупорной промышленности, объем продаж.

АНАЛИЗ МИРОВОГО РЫНКА СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Для производства огнеупоров используют различные классы огнеупорного сырья, основные виды которых представлены в табл. 1. При применении различных огнеупорных минералов учитываются два важных фактора: 1 — степень распространения в мире конкретного минерального источника сырья, 2 — уровень конкуренции при поставке конкретного вида сырья. Как указано в табл. 1, основным источником большинства огнеупорных минералов является Китай, который контролирует более 50 % поставок мирового производства огнеупорного сырья (бокситы, коричневый и белый плавленный корунд, чешуйчатый графит, плавленный периклаз и карбид кремния). Некоторые минералы имеют очень ограниченное распространение. Например, основные месторождения ма-ложелезистого боксита на-ходятся в Гайане и приобрете-ны китайской фирмой «MineralsGroupBosai». Добыча андалузита в основном осуществляется в Южной Африке,

Таблица 1. Основные виды огнеупорного сырья [1]

Огнеупоры	Промышленный минерал (включая синтетический)	Основной химический компонент	Страна-основной поставщик
Основные	Обожженный периклаз	85,0–99,8 % MgO	Китай
	Плавленный периклаз	97,0–99,8 % MgO	»
	Обожженный доломит	56–62 % MgO, 36–40 % CaO	США
	Хромит	>46 % Cr ₂ O ₃	ЮАР
	Синтетическая/плавле- ная шпинель	66,0–80,0 % Al ₂ O ₃ , 21,0–33,0 % MgO	Китай
	Оливин	40–50 % MgO, 35,0–45,0 % SiO ₂	Норвегия
Нейтральные	Спеченный глинозем	>99,5 % Al ₂ O ₃	Китай
Корундовые	Плавленный корунд	94,0–99,5 % Al ₂ O ₃	»
	Обожженный боксит	85,0–88,0 % Al ₂ O ₃	»
Муллитовые	Синтетический/плавле- ный муллит	40,0–75,0 % Al ₂ O ₃	США
Муллито- кремнеземистые	Андалузит, силлиманит, кианит	60,0–65,0 % Al ₂ O ₃	ЮАР
Алюмосиликатные	Огнеупорные глины	20,0–45,0 % Al ₂ O ₃	Китай
	Пирофиллит	20,0–30,0 % Al ₂ O ₃	Южная Корея
Кислые	Кварц, кварцевый песок	>97,0 % SiO ₂	Региональные
	Плавленный кварц	>99,5 % SiO ₂	США
Специальные	Циркон	66,0 % ZrO ₂ + HfO ₂	Австралия
	Цирконий	>99,0 % ZrO ₂	Китай
	Карбид кремния	>93,0 % SiC	»
	Графит	75,0–99,0 % C	»
Теплоизоляционные	Диатомит	>75,0 % SiO ₂	США
	Перлит	65,0–80,0 % SiO ₂	Китай
	Вермикулит	45,0 % SiO ₂	ЮАР

Франции и Перу. Рынок андалузита контролирует компания «Imerys», владеющая предприятиями, добывающими более 60 % андалузита. Кроме ограниченности источников сырья на его стоимость влияют логистические издержки, затраты на которые могут достигать 50 % общей стоимости минерального сырья.

В сырьевом секторе крупные потребители и производители периклазовых огнеупоров (RHI,



В. А. Кононов
E-mail: kvant2404@mail.ru

«Magnesita», Группа Магнезит и др.) в своей деятельности применяют вертикальную интеграцию. Они не только владеют бизнесом в сырьевом секторе, но и производят огнеупорные материалы на собственных предприятиях. Большинство китайских производителей бокситов, периклаза и плавленного корунда также полностью вертикально интегрированы.

Особенностью деятельности большинства крупных фирм является создание нового сегмента, связанного с утилизацией огнеупоров. Лидеры огнеупорного рынка проявляют активность в области переработки не только огнеупоров, но и других промышленных отходов (шлак металлургического производства, золы ТЭЦ и котельных, отходы солей алюминия, металлическая окалина и др.). Это вторичное сырье становится важным источником огнеупорного сырья для многих потребителей.

На минералы, используемые для изготовления огнеупоров, влияет спрос на сырье в других отраслях обрабатывающей промышленности. Повышенный спрос в новых направлениях в некоторых случаях часто влияет на доступность огнеупорного сырья и вызывает его дефицит. Примером временного дефицита сырья может быть ситуация с пропантами в период мирового нефтяного кризиса 2015 г. Мировая депрессия, связанная с падением цен на нефть, значительно снизила спрос на керамические пропанты, основные объемы которых производит Китай. Несмотря на это разработчики новых проектов за пределами Китая (компании КНР в Гайане) изменили стратегию производства керамических пропантов из бокситов. При наличии дефицита в огнеупорных сортах бокситов они для производства пропантов начали применять низкокачественные сорта бокситов, но улучшили технологию их производства. В случае восстановления цен на нефть такое решение может дать хороший эффект.

На огнеупорном рынке в ближайшие годы ожидается дефицит чешуйчатого графита, который является важным компонентом при производстве углеродсодержащих огнеупоров. Мировое производство чешуйчатого графита оценивается в диапазоне 400–500 тыс. т, и около 60 % его поставок обеспечивает Китай. Небольшое количество графита добывают в других странах (Канада, Бразилия, Индия, Шри-Ланка). В России графитовые месторождения расположены в Красноярском крае и Эвенкийском АО. Однако содержание графита в руде составляет 4–6 %, и требуются большие инвестиции для развития отечественной сырьевой базы. Графит кроме добавки в огнеупоры широко используется в электродвигателях (щетки), в атомных реакторах, машиностроении для смазки подшипников и др. В производстве огнеупоров используют около 1/3 добываемого графита. За последние

годы в 2 раза увеличилась потребность графита для анодов литий-ионных аккумуляторов. Этот новый перспективный рынок графита в настоящее время составляет около 19 % емкости рынка. Большинство современных электромобилей и других транспортных средств на электрической тяге используют графит для своих аккумуляторов. Кроме того, графит применяют в небольших литий-ионных батарейках для ноутбуков и мобильных устройств. В штате Невада, США, фирма «TeslaMotors» к 2020 г. построит завод для производства 500000 батарей мощностью от 5 до 200 кВт. Завод будет использовать около 100000 т в год чешуйчатого графита.

Рынок огнеупорного сырья в 2016 г. имеет избыточное предложение, существуют тенденции снижения цен на рынке покупателя. Стоимость огнеупорного сырья в последние годы сравнительно стабильна и зависит от вида огнеупора и степени чистоты определенной марки. Например, стоимость шпинели в зависимости от способа ее производства и наличия примесей колеблется в пределах 500–1000 \$/т. Наиболее высокую стоимость имеют синтезированные и обогащенные материалы: циркон (900–1250 \$/т), карбид кремния (650–1050 \$/т), графит (550–1150 \$/т) (рис. 1). Природные материалы хромит, боксит, андалузит и кианит стоят 200–450 \$/т. Традиционные распространенные огнеупорные материалы — спеченный (DBM) и плавленный (FM) периклаз, муллит, коричневый (BFA) и белый (WFA) корунд имеют стоимость 50–800 \$/т.

Следует отметить стабилизацию уровня цен на огнеупорные сырьевые материалы в последние три года. На рис. 2 показано изменение цен на сырьевые материалы для производства огнеупоров. Выбрана стоимость сырьевых материалов в 2007 г.; она принимается за 100 %. Общее увеличение стоимости огнеупорного сырья в период 2007–2015 гг. составляет 15–45 %. Стоимость бокситов после скачка роста цен в 2008 г. на 75 % в 2015 г. стала ниже уровня цен 2007 г. Кроме того, в 2010–2013 гг. произошло увеличение стоимости цирконового сырья на 210 %. Причина роста

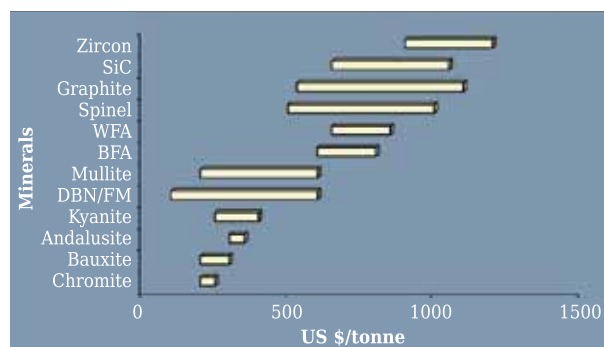


Рис. 1. Сравнительная стоимость различных видов огнеупорного сырья, \$/т [1]

— увеличение цены на сырье со стороны Австралии, которая является монопольным поставщиком. Многие предприятия Японии и Китая вместо добавок циркона начали использовать другие виды огнеупоров (шпинелидные и др.). Это снизило его потребность, и с 2013 г. стоимость цирконового сырья возвратилась на уровень 2010 г.

В Китае кроме снижения объема производства стали, стекла и цемента происходит общее замедление экономического роста. Спад на рынке Китая уменьшил внутреннюю потребность в огнеупорах. Многие китайские производители огнеупорного сырья в настоящее время производят свою продукцию практически по себестоимости. Эта ситуация увеличивает возможности КНР в поставке китайского сырья на экспорт. У китайских компаний возникли проблемы во внедрении инвестиций в разработку месторождений за пределами территории Китая. Три китайских проекта по добыче графита уже достигли стадии создания производства, и им сейчас необходимо определять конкретный рынок будущих потребителей. Кроме того, развитие нескольких крупных проектов по разработке месторождений магнезита в Китае, которые находились на ранних стадиях развития, приостановлено. Если рыночные условия будут способствовать в ближайшее время восстановлению экономики Китая, то могут возродиться многие проекты в области создания сырьевой базы. Неуверенность Китая в будущем рынка огнеупоров способствует восстановлению производства огнеупорных предприятий в других странах. Например, в Голландии (фирма «Nedmag») восстанавливается производство обожженной магнезии для целлюлозно-бумажной

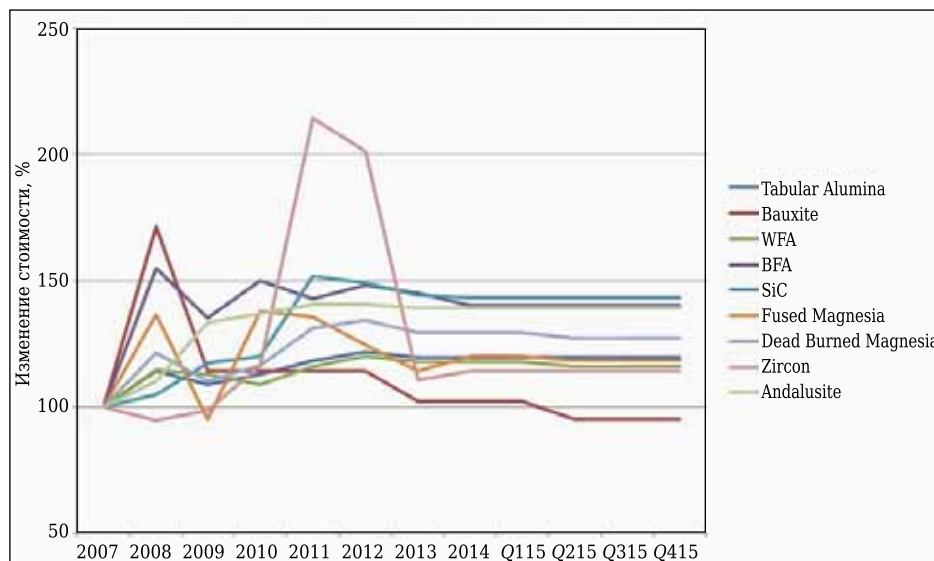


Рис. 2. Сравнение стоимости огнеупорного сырья в 2007–2015 гг. [1]; Q115–Q415 — соответственно первый–четвертый квартал 2015 г.

промышленности. Фирма «Kumaş», Турция, начала восстанавливать производство каустического магнезита для цементных плит.

В качестве барометра для огнеупорной промышленности является ситуация с потреблением огнеупорного сырья в Японии. В 2014 г. в Японии для производства огнеупоров было использовано 902600 т сырья. Потребности Японии в сырье учитывают состояние и перспективы развития сырьевого рынка. Поэтому в течение последних пяти лет в Японии наблюдался рост потребления муллита (+56 %), шпинели (+16,5 %) и китайских бокситов (+12 %) и в то же время снизилась потребность в цирконе (–40 %) и обожженном оксиде алюминия (–23,7 %).

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Глобальный спрос на огнеупорные материалы будет расти на 3,4 % в год до конца 2016 г. и достигнет 46,3 млн т. Объем продаж огнеупоров увеличится на 5,3 % в год и в 2016 г. достигнет \$ 46500 млн (табл. 2). Уровень дохода огнеупорных предприятий опережает уровень темпов роста за счет увеличения тоннажа. Испол-

Таблица. 2. Мировое производство огнеупоров, тыс. т

Регион	2006 г.	2011 г.	2016 г.	Рост	
				2006–2011 гг.	2011–2016 гг.
Северная Америка	3465	2695	2855	–4,9	1,2
Западная Европа	3785	2960	3035	–4,8	0,5
Азиатско-Тихоокеанский	21470	27150	32900	4,8	3,9
Центральная и Южная Америка	1650	1675	2070	0,3	4,3
Восточная Европа	3090	2660	3015	–3,0	2,5
Африка и Ближний Восток	1790	2010	2425	2,3	3,8
Итого мировое производство огнеупоров	35250	39150	46300	2,1	3,4

зование более эффективных методов изготовления огнеупоров сильно влияет на механизм цено-образования.

Продолжается увеличение продаж в развивающихся областях тяжелой промышленности в странах с низкой стоимостью инфраструктуры [2]. Глобальный экономический спад и рост цен на огнеупорное сырье обострили конкуренцию в огнеупорной промышленности и привели к падению заказов и объема продаж многих предприятий по выпуску серийных огнеупоров. В отчете о рынке огнеупорных материалов «Огнеупоры до 2016 года», который выпустила «Freedonia Group», выявлены определенные перспективы развития производства огнеупоров во всем мире, в том числе в Северной Америке и Западной Европе, где спрос на огнеупоры в течение последнего десятилетия постоянно снижался. Средний глобальный рост производства огнеупоров в метрических тоннах составляет 3,4 % в год (см. табл. 2).

В 2015 г. мировая выплавка стали составила 1,6228 млрд т, из которых 803,8 млн т выплавлено в КНР. Общий объем выплавки стали в мире снизился на 2,8 %. Наличие избыточных мощностей в металлургии приводит к реструктуризации огнеупорной промышленности и снижению уровня потребления огнеупоров на тонну выплавленной стали. Ожидается снижение спроса на огнеупоры в Китае, объем их производства снизится до 21,4 млн т. К 2020 г. в Китае непосредственно в черной металлургии будет израсходовано около 10,5 млн т огнеупоров.

Аналитики считают, что в период 2016–2021 гг. темпы роста потребления огнеупоров в Центральной и Южной Америке по тоннажу составят около 4,3 % в год и по скорости роста производства огнеупоров опередят страны Азии. Ускорение роста производства стали и алюминия в Бразилии будет способствовать успеху в области продаж огнеупоров и, соответственно, повышению регионального потребления и выпуска цемента и листового стекла.

Производство огнеупоров в Восточной Европе (см. табл. 2) составляет 3015 тыс. т и сосредоточено в России и Украине. Небольшие огнеупорные предприятия имеются в Польше, Словакии и Чехии. В Украине из-за гражданской войны большинство предприятий находятся в зоне боевых действий и фактически не работают. Стабильно работающим предприятием является Запорожский огнеупорный завод, который производит около 200 тыс. т огнеупоров в год.

В России общее производство огнеупоров составляет 1991,7 тыс. т, в том числе 888,4 тыс. т изделий и 1003,2 тыс. т неформованных материалов. Пять ведущих предприятий (Группа Магнезит, БКО, Богдановичское ОАО «Огнеупоры», Динур, Сухоложский огнеупорный завод) изготовили 710 тыс. т изделий [3]. Кроме того, ог-

неупорное производство ММК выпустило 178,4 тыс. т огнеупоров. Производители огнеупорных изделий и неформованных огнеупоров России в 2015 г. показаны на рис. 3 и 4. Около 50 тыс. т шамотных огнеупоров выпускает Новомосковский огнеупорный завод. Эффективно работают огнеупорные участки средних и малых предприятий. Один из лидеров современного рынка огнеупоров России — ООО «Кералит» производит 50 тыс. т табулярного глинозема, а также ответственные изделия для разлива и продувки металла. НК «Теплохиммонтаж» (г. Старый Оскол) имеет участок мощностью 10 тыс. т огнеупоров и производит низкоцементные массы, смеси, горелочные камни и фасонные изделия. ОАО «Поликор» (г. Кинешма) мощностью 5 тыс. т выпускает корундовые огнеупоры, ЗАО «Спецогнеупор» (г. Липецк) мощностью 10 тыс. т — массы для НЛМК. С учетом этих предприятий общее производство огнеупоров в России в 2015 г. ориентировочно составляет около 2150 тыс. т.

На долю зарубежных поставок огнеупоров в России приходится более 10 % рынка в натуральном выражении и 25 % в денежном. Среди иностранных конкурентов поставки осуществляют Группа RHI, «Vesuvius» и «Mayerton», причем большая часть поставок из Китая. На российском рынке огнеупоров активно работают китайские товаропроизводители, в том числе «Beijing LIRR» и «Puyang Refractories Group», которые кроме собственной сырьевой базы имеют дешевую рабочую силу и современные технологии с импортным оборудованием. Крупнейшие российские производители огнеупоров (Группа Магнезит, Динур и др.) имеют свое производ-

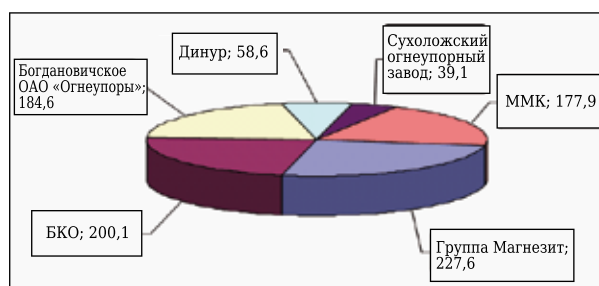


Рис. 3. Производство огнеупорных изделий в России в 2015 г., тыс. т [3]

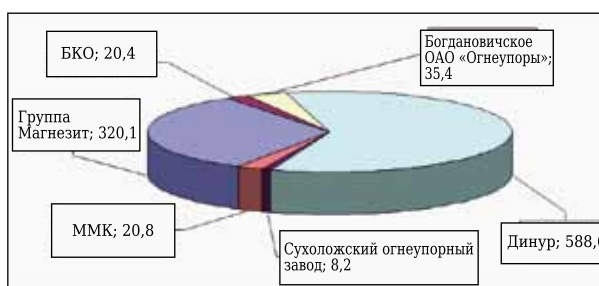


Рис. 4. Производство неформованных материалов в России в 2015 г., тыс. т [3]

ство в Китае и способствуют проникновению китайской продукции на отечественный рынок.

На мировом рынке огнеупоров появились новые тенденции снижения в стоимостном выражении доли отдельных регионов в общем производстве огнеупоров. Доля Северной Америки в долларах сократится от 16,6 % в 2001 г. до 6,6 % (табл. 3), а доля Западной Европы от 24,1 % в 2001 г. в мировом производстве снизится до 11,1 % в 2016 г. (табл. 4). В США, Западной Европе и Японии появилась тенденция, при которой доля этих стран в общем объеме рынка в долларовом выражении выше доли этих стран в потребляемом объеме огнеупоров. В 2016 г. доля в стоимости огнеупоров для этих стран составляет 19 % мирового производства, а доля в объеме производства 14 %.

В стоимостном выражении ожидается прирост рынка монолитных огнеупоров и различных неформованных материалов. Современные технологические достижения в области неформованных огнеупоров и масс позволили обеспечить рентабельность и эффективность производства у заказчика за счет значительного повышения стойкости футеровки. Многие потребители с учетом своих условий эксплуатации применяют более дорогие огнеупоры высокого класса, и это снижает спрос на традиционные шамотные огнеупоры.

В настоящее время региональные показатели удельного расхода огнеупорной продукции различаются. В Китае удельный расход составляет 20 кг/т стали, в Европе и Америке 10 кг/т стали. Мировым лидером в области рационального расхода огнеупоров является Япония с показателем 8 кг/т стали. В долгосрочной перспективе общий расход огнеупоров для производства стали составит 5–10 кг/т стали и лидером в области рационального использования огнеупоров остается Япония.

По мнению многих специалистов, большинство применяемых в настоящее время огнеупор-

ных материалов из-за ужесточения химического и теплового воздействия на них достигло предела своей стойкости. Дальнейшее повышение стойкости возможно только за счет применения новых технических решений и создания новых материалов. Происходит замена формованных изделий на монолитные неформованные футеровки, и этот сегмент развития в большинстве стран растет очень высокими темпами.

Важной тенденцией в использовании огнеупоров для разлива стали является уменьшение общей толщины футеровки за счет использования качественных огнеупоров. В металлургии снижение толщины огнеупорной футеровки сталеразливочного ковша на 10 мм способствует увеличению его вместимости на 2,5 т жидкого металла. Поэтому в арматурном слое футеровки в Европе начали применять более тонкие изделия из андалузита.

Общее глобальное производство огнеупоров в 2016 г. составит 46,3 млн т. По данным опубликованных исследований, проведенных «TechNavio», мировой рынок огнеупорных изделий к 2019 г. достигнет почти 48,79 млн т. К 2025 г. ожидается увеличение объема производства до 55 млн т в год. В огнеупорной промышленности в последние несколько лет многие страны проводят исследования и разработки в области создания огнеупоров нового поколения, так называемых «есо огнеупоров». Фирма «Imerys» поставляет в Западную Европу до 45 % огнеупоров данного класса. К ним относятся многие виды плавного сырья и новые типы огнеупоров, которые будут использоваться в печах для альтернативного производства энергии, включая энергию солнца, ветра, приливов, геотермальных источников, энергию водорода и ядерную энергию. В России в Кемеровской области создано предприятие «Огнеупор Эко», которое осуществляет прием огнеупорного лома, сортировку огнеупорных отвалов и первичную подготовку лома для дальнейшей переработки, а также производит

Таблица 3. Основные характеристики рынка огнеупоров Северной Америки [6]

Характеристика	2001 г.	2006 г.	2011 г.	2016 г.	2021 г.
Потребность в огнеупорах, т	3520	3465	2695	2855	2980
Удельные затраты, \$/т	662	807	1110	1230	1300
Затраты на изготовление огнеупоров, млн \$	2377	2796	2990	3500	3880
Экспорт огнеупоров, млн \$	–48	–107	–175	–125	–75
Общие затраты на приобретение огнеупоров, млн \$	2329	2689	2815	3375	3805
Мировое производство огнеупоров, млн \$	14040	22430	5900	6450	57900
Доля Северной Америки, %	16,6	12,0	7,8	7,3	6,6

Таблица 4. Основные характеристики рынка огнеупоров Западной Европы [6]

Характеристика	2001 г.	2006 г.	2011 г.	2016 г.	2021 г.
Потребность в огнеупорах, т	3895	3785	2960	3035	3060
Удельные затраты, \$/т	657	749	1120	1230	1320
Затраты на изготовление огнеупоров, млн \$	2558	2834	3310	3720	4025
Экспорт огнеупоров, млн \$	831	1295	1805	2125	2420
Общие затраты на приобретение огнеупоров, млн \$	3389	2689	2815	3375	3805
Мировое производство огнеупоров, млн \$	14040	4129	5115	5845	6445
Доля Западной Европы, %	24,1	18,4	14,2	12,6	11,1

и реализует инертные заполнители из отходов огнеупорного лома. Даже создание небольшого предприятия позволит улучшить экологию региона и получить дополнительные огнеупоры.

В настоящее время на рынке огнеупоров действуют несколько крупных корпоративных групп, такие как «Vesuvius», «Эко RHI», Австрия; «Magnesita Refratários», Бразилия; «Imerys», Франция; «Shinagawa Refractories», Япония; Группа Магнезит, «Morgan Advanced Materials», Великобритания, и др. Практически все эти лидеры рынка имеют свои предприятия в Китае. Уровень доходов ведущих производителей огнеупоров в млрд евро показан на рис. 5.

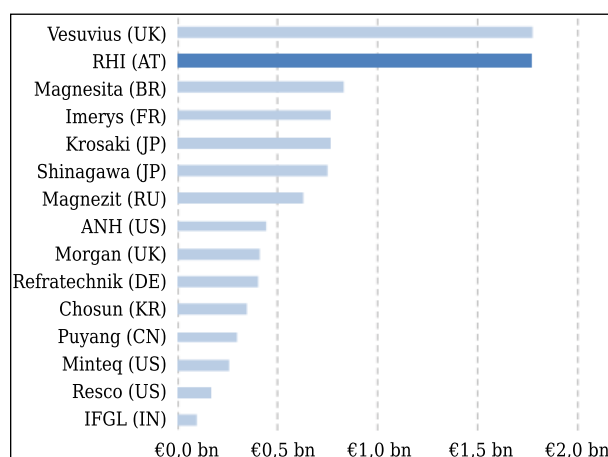


Рис. 5. Уровень доходов ведущих производителей огнеупоров

АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АЗИИ

Производство огнеупорных материалов в Китае [4]

В Азиатско-Тихоокеанском регионе производится 32,9 млн т различных видов огнеупорных материалов. Лидерами рынка являются Китай (26 млн т), Япония (1,08 млн т) и быстро растущая Индия (2 млн т). Современное производство огнеупоров существует в Республике Корея, объем рынка которой в 2015 г. превысил 240 млн \$.

В настоящее время в Китае зарегистрировано более 2000 производителей огнеупорных сырья и готовой продукции. На рынке огнеупоров существует жесткая конкуренция. Уровень концентрации огнеупорного производства незначительный и совокупная рыночная доля 10 крупнейших огнеупорных компаний в стране не превышает 15 %. Многие предприятия провели реорганизацию производства и активно участвуют в трансрегиональном рынке поставки огнеупоров. Ведущими игроками рынка стали «Yingkou Qinghua Group», «Beijing Lier High-temperature Materials», «Luyang Energy-saving Materials», «Puyang Refractories Group»

и «Zhejiang Zili Corp. Ltd». В течение трех кварталов 2015 г. огнеупорное производство в Китае составляло 18,0825 млн т, что на 7,63 % больше по сравнению с аналогичным периодом прошлого года. По экспертным оценкам, в 2015 г. в Китае будет произведено около 26 млн т огнеупоров. За тот же период экспорт Китая составил 1,2997 млн т, что на 7,61 % больше, чем в 2014 г. К концу 2015 г. экспорт огнеупоров составит 1,75 млн т. Ключевыми секторами потребления огнеупоров являются металлургия (65 %), а также производство цемента, стекла и строительных материалов. В стране много избыточных мощностей в таком секторе, как производство стали, и поэтому в Китае началась реструктуризация промышленности, которая приведет к снижению уровня потребления огнеупоров на 1 т стали. Ожидается снижение спроса на огнеупоры в Китае. К 2020 г. производство огнеупоров снизится до 21,4 млн т, общий объем экспорта может достигнуть 10,5 млн т.

Ведущие производители огнеупоров Китая

Кроме входящей в ТОП-15 мировых лидеров (см. рис. 1) компании «Puyang» на рынке огнеупоров Китая активно действуют:

1. «Yingkou Qinghua Group» — крупнейший производитель основных огнеупоров в Китае и в Азии, имеет годовую мощность 2 млн т. Доход в 2015 г. составил ориентировочно 3 млрд юаней.

2. «Beijing Lier High-temperature Materials» — компания является крупным поставщиком огнеупоров в Китае, увеличила поставки на рынок высокотемпературных материалов. Компания приобрела «Liaoning Jinhong Mining Co., Ltd» и «Liaoning Haicheng Zhongxing Mining Group» и организовала с ними в 2013 г. базу производства магнезитового сырья. Во внутренней интеграции участвуют шесть компаний провинции. Предприятие в 2015 г. планирует инвестиции в размере 30 млн юаней.

3. «Luyang Energy-saving Materials» — крупнейший производитель керамического волокна в Китае. В области создания энергосберегающих материалов подписано соглашение о стратегическом сотрудничестве с одним из мировых лидеров в области производства огнеупорных теплоизоляционных материалов — компанией «Unifrax», которой передано 29 % акций китайского производителя [5]. Китай доминирует на рынке огнеупорных изделий и является крупнейшим производителем и поставщиком многих видов огнеупорного сырья, таких как оксид магния, бокситы, графит, коричневый и белый электрокорунд, карбид кремния.

Кроме лидера производства огнеупоров Китая в азиатском регионе большое влияние имеет Япония, которая является лидером в области технологий и рационального применения огнеупоров.

поров. После кризиса в 2012 г. производство огнеупоров восстановилось до уровня 2010 г. и имеет тенденцию к дальнейшему росту (рис. 6).

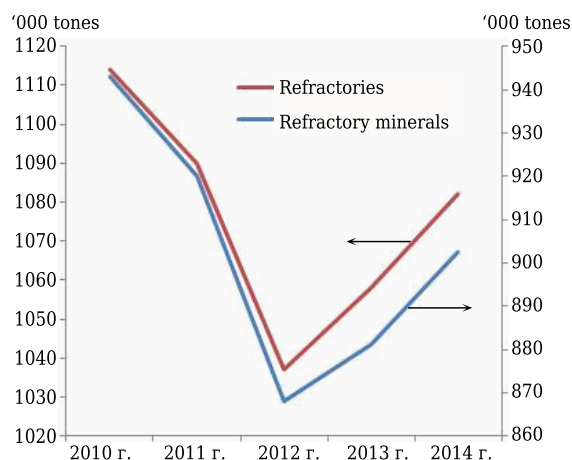


Рис. 6. Динамика роста производства сырья и огнеупоров в Японии, тыс. т

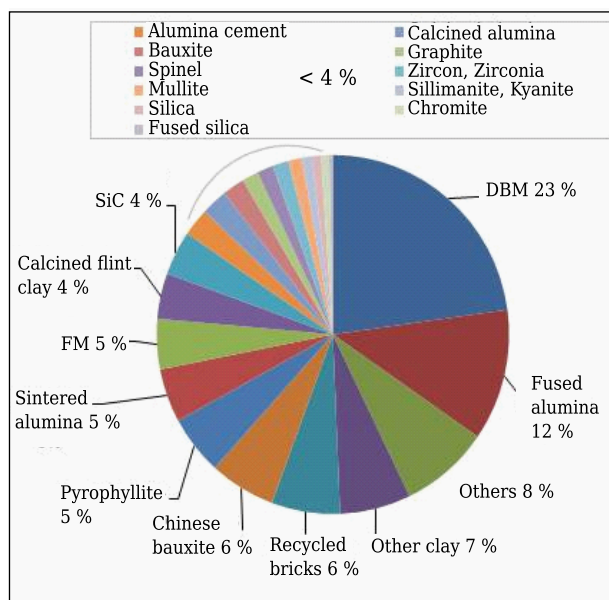


Рис. 7. Структура огнеупорного сырья в Японии

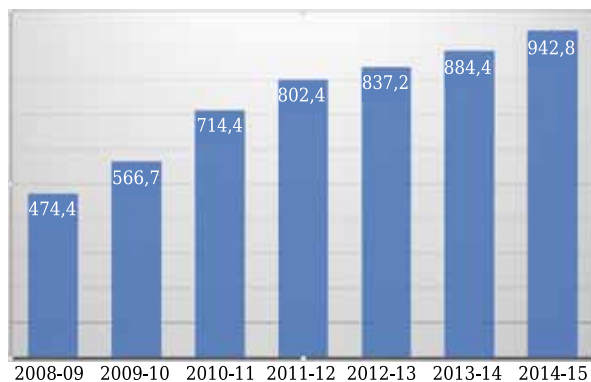


Рис. 8. Динамика роста огнеупорного рынка в Индии, млн \$ [3]

Производство огнеупорных материалов в Японии

В Японии в 2014 г. для производства огнеупоров было использовано 902600 т различного огнеупорного сырья. Основные источники сырья — обожженный (23 %) и плавленный периклаз (5 %), плавленный белый и коричневый корунд (12 %). Около 6 % сырья представляют китайские бокситы и вторичные огнеупоры. Синтетические материалы (высокоглиноземистый цемент, шпинель, муллит, плавленный кварц, а также природный графит, циркон, хромит и кианит) в общей сумме не превышают 4 % (рис. 7).

Состояние производства огнеупоров в Индии

Индия входит в тройку лидеров мирового производства стали и по количеству выплавляемой стали в 2015 г. уступает Китаю (803,8 млн т) и Японии (103,8 млн т). В 2015 г. Индия выплавляла 89,6 млн т стали и впервые опередила США (78,9 млн т). Доля Индии в мировом производстве стали составляет 5,5 % [4]. Индийское правительство планирует активизировать расходы на инфраструктуру с 5 % ВВП до 10 % к 2017 г. Национальная политика стали в Индии предусматривает к 2017 г. выплавить 140 млн т стали и выйти на 2-е место в мире. К 2025 г. намечается достигнуть 300 млн т.

Мировое падение цен на сталь и замедление экономики Китая привело к снижению роста индийского рынка стали на 3 % годовых и к снижению эффективности огнеупорной отрасли Индии. Предприятия потребовали от правительства проведения протекционистской политики для использования отечественных огнеупоров и снижения влияния китайских стальных и огнеупорных продуктов на индийском рынке.

В 2016 г. большинство индийских металлургических компаний продавали сталь по цене 44–59 \$/т стали и в связи с кризисом многие из них стали продавать металл по ценам ниже себестоимости. Такая ситуация вынуждает снизить уровень использования производственных мощностей стали в Индии и покупать импортные материалы. В 2015 г. импорт составил 15 % общего объема потребляемой стали в Индии, причем основные закупки производятся из Китая 28 %, Республики Корея 26 %, Японии 22 % и из России на уровне 4 %. Однако огнеупорный рынок имеет тенденцию роста (рис. 8).

Состояние сырьевой базы

Индия в настоящее время импортирует более 50 % своей потребности в огнеупорном сырье, в том числе графит, плавленный и обожженный оксид алюминия, магнезит и высшие сорта глины. По мнению некоторых индийских специалистов, качество отечественного сырья не отвечает требованиям стандартов черной металлургии. Кро-

ме того, китайские сырьевые материалы значительно дешевле при наличии высокого качества. Индия не имеет собственного магнезита высокой чистоты и закупает его из Китая, чтобы получить огнеупорные изделия требуемого качества. Наличие высококачественных огнеупорных глин в Индии ограничено, а имеющееся высокоглиноземистое сырье (кианит, силлиманит и андалузит) имеет высокие цены и недостижимо для индийских предприятий. Отсутствие обогатительных и перерабатывающих мощностей по переработке бокситов вынуждает потребителей эти огнеупорные минералы импортировать.

Анализ огнеупорного производства Индии

В Индии существует более 100 производителей огнеупорных материалов, из которых 14 относятся к крупным производителям. К средним предприятиям относятся 33 производителя, а остальные производят относительно небольшой объем материалов и относятся к малым предприятиям. В сталелитейной промышленности Индии потребляется 75 % огнеупоров собственного производства. В зависимости от уровня технологии удельный расход огнеупоров в Индии в среднем составляет 8–10 кг/т стали, но на старых заводах он может достигать 15 кг/т стали.

В 2016 г. происходит незначительное снижение огнеупорного производства в Индии, связанное с падением мирового рынка стали и увеличением ее импорта, что привело к избытку огнеупоров, производимых в Индии. Кроме того, отечественные производители вынуждены бороться с конкуренцией со стороны поставщиков недорогих огнеупоров и сырья из Китая. Несмотря на это, темпы развития огнеупорного сектора Индии на протяжении последних шести лет составляют 7 % в год. Положительные тенденции обеспечивает увеличение отечественного производства стали, которое продолжает расти, несмотря на замедление темпов глобального рынка. Огнеупорные компании Индии предложили правительству страны ряд мер, направленных на создание справедливой конкуренции между индийскими и международными поставщиками:

1. Внесение в существующую структуру пошлины страны изменений, касающихся импорта сырья и готовой продукции. Существующая система пошлин в настоящее время делает импортную продукцию дешевле, чем произведенные в Индии огнеупоры.

2. Стимулирование внутренних закупок огнеупоров индийскими компаниями.

3. Создание более конкурентоспособной отечественной продукции за счет снижения нагрузки на производителей.

4. Увеличение экспорта индийских товаров.

Индийская огнеупорная промышленность имеет годовую производственную мощность

около 2 млн т, причем около 70 % огнеупоров используется в металлургии. За 2013–2014 гг., по данным индийской ассоциации «Огнеупорные материалы», рынок огнеупоров возрос на 10,5 %.

Перспективы на будущее у индийских огнеупоров привлекают многих ведущих производителей огнеупоров. Среди них «Calderys» и «Kerneos». В сентябре 2015 г. фирма «Calderys» открыла свой третий завод в Индии (Wankaner, Гуджарат), который имеет производственную мощность 50000 т в год андалузита. Фирма «Kerneos India Aluminate Pvt Ltd», которая является индийской дочерней компанией французского производителя высокоглиноземистого цемента, создала свой первый завод в Индии годовой мощностью 30000 т. Характеристика огнеупорного рынка Индии: емкость огнеупорного рынка 2 млн т огнеупоров, утилизация огнеупоров 60–70 %, рост рынка 8–10 %/год. К 2025 г. ожидается выплавка стали в количестве 300 млн т. При этом при удельном расходе огнеупоров 12 кг/т стали потребуется 3,6 млн т огнеупоров, при расходе 10 кг/т стали 3,0 млн т огнеупоров, при расходе 9 кг/т стали 2,7 млн т огнеупоров.

Будущее металлургической промышленности Индии определяют следующие ключевые факторы:

1. Повышение объема производства и производительности. Вместо планируемого увеличения 3 % происходит увеличение объема до 6,5–7,0 %.

2. Постепенное снижение удельного расхода огнеупоров у потребителей за счет качества огнеупоров и совершенствования технологии.

3. Расширение разработки и использования отечественного огнеупорного сырья для производства огнеупоров.

Меры, которые необходимо принять для решения данных задач: коррекция в таможенных пошлинах и торговых структурах операций на приобретение сырья и готовой продукции; ориентировка на внутренние закупки огнеупоров со стороны потребителей; ориентация на создание отечественной продукции и повышение ее конкурентоспособности; увеличение доли экспорта огнеупорных продуктов, изготовленных из отечественного сырья. На рис. 9 показана динамика развития производства стали и огнеупоров в Индии (2009–2015 гг.).

В Индии разработаны новые технологии, к которым относятся: пропитка изделий корундового состава наночастицами SiO_2 ; использование периклазошпинелидных изделий для футеровки вращающейся печи на основе синтетического MgO ; использование SiC в обожженных корундовых изделиях и огнеупорных бетонах. Новые разработки для огнеупоров будущего включают также введение нанодобавок и получение изделий сложной формы с помощью печатания методом 3D [5]. В огнеупорах периклазоуглеродистого состава MgO-C используются добавки наноматери-

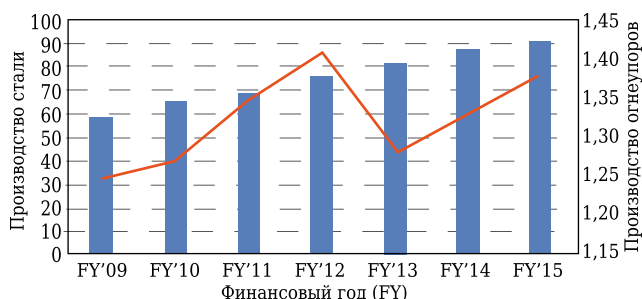


Рис. 9. Динамика роста производства стали и огнеупоров в Индии, млн т [3]

алов, которые способствуют снятию внутренних напряжений в изделии и компенсируют тепловые расширения огнеупорного материала, повышая его коррозионную стойкость при высоких температурах. Например, нанодиоксид циркония добавляют в небольших количествах (~2 %) к доломитовым огнеупорам, и это способствует повышению их термостойкости и коррозионной стойкости. Введение добавок оксида наножелеза в периклазохромитовые огнеупоры значительно повышает их стойкость. Разработан динасовый кирпич высокой плотности благодаря введению в шихту добавок SiC и TiO₂. Огнеупорные покрытия основного состава с добавкой кордиерита и монокристаллические футеровки сталеплавильных и промежуточных ковшей с добавкой алюмосиликатных волокнистых теплоизоляционных материалов внедрены на многих предприятиях Индии (Atanu Ranjan Pal, Tata Steel и др.). Кроме того, проведены испытания этих огнеупоров на японских металлургических заводах.

Развивается производство керамических изделий сложной формы с помощью 3D-печати. Формирование сложных изделий производится нанесением отдельных слоев материала на 3D-модель по определенной программе. В качестве исходного материала используются Al₂O₃ и SiO₂ или их комбинации. Преимуществами при использовании 3D-печати считаются быстрая возможность изготовления сложных деталей и снижение количества отходов.

Отмечается широкое использование микрокремнезема в различных бетонных массах и покрытиях. Микрокремнезем получают конденсацией паров SiO₂, полученных в качестве побочных продуктов при производстве металлического кремния и ферросилиция. Микрокремнезем используется в бетонах в металлургии при создании монокристаллической футеровки и даже при гражданском строительстве. Он обеспечивает сокращение срока схватывания бетона и обеспечивает улучшение высокотемпературных свойств футеровки даже при низком добавлении воды.

Синтетический муллит традиционно получают спеканием (сплавлением) боксита или каоли-

на с глиноземом. Иногда используют в качестве исходного сырья другие алюмосиликатные минералы, такие как кианит. Число производителей качественного муллита в мире ограничено. В Индии организовано производство муллита из силлиманитового песка, добываемого фирмой «TRIMEX Industries» на морском побережье штата Андхра-Прадеш. Из песка получают два типа плотного муллитового заполнителя. Один тип содержит муллитовый заполнитель с остаточной стеклофазой SiO₂ в результате силлиманитовой диссоциации. Другой тип представляет собой муллит, полученный преобразованием силлиманита за счет введения дополнительного глинозема. Технология получается за счет измельчения силлиманитового песка, его брикетирования и последующего нагрева в течение 2 ч при 1600 °С в присутствии ZnO, добавка которого позволяет получить плотный муллит. Этот муллит используется для производства низкоцементных бетонов, которые показали хорошую пластичность, оптимальные срок схватывания и режим сушки. Благодаря присутствию небольшого количества стеклофазы силлиманита полученный муллитовый заполнитель имеет повышенную способность к термическому удару. Компания «Trimex» на основе существующих месторождений песка организовала производство ильменита, рутила, циркона, граната и силлиманита и создала крупнейший в мире завод по производству силлиманита мощностью 70000 т в год.

Библиографический список

1. O'Driscoll, M. Refractory minerals outlook: slow growth period looms / M. O'Driscoll // IMFORMED Industrial Mineral Forums & Research Ltd. — 2015. — 22 September
2. O'Driscoll, M. Refractory mineral trends: IREFCON16 / M. O'Driscoll // IMFORMED Industrial Mineral Forums & Research Ltd. — 2016.
3. Годовой отчет за 2015 г. Богдановичского ОАО «Огнеупоры». — http://www.ogneupory.ru/fileadmin/FKCB/buh_otch/God_Otch_Itoji_2015.PDF
4. RHI AG A World Leader in Refractories Technology / RHI // 2016. — August. — Mode of access. — http://www.rhiag.com/linkableblob/internet_en/4134/data/Unternehmenspraesentation-data.pdf
5. Global and China Refractories Industry Report, 2016–2020. — <http://www.researchinchina.com/Htmls/Report/2016/10236.html>
6. Freedonia: World refractory demand to grow annually 3,4 percent through 2016. — <http://ceramics.org/ceramic-tech-today/freedonia-world-refractory-demand-to-grow-annually-34-percent-through-2016> ■

Получено 27.10.16
© В. А. Кононов, 2017 г.



УДК 666.76.001.8

В. А. Мусевич (✉)

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

БЕТОН ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ

В декабре 2014 г. выполнена опытная футеровка арматурного слоя промежуточного ковша ЭСПЦ ВТЗ бетонной смесью Borcast производства БКО в присутствии технических специалистов комбината. По качеству выполнения футеровки, сушке и подготовке к эксплуатации промежуточного ковша замечаний нет. Промежуточный ковш с экспериментальным арматурным слоем футеровки находился в эксплуатации 16 мес, отработал заявленный норматив 700 плавов при средней фактической серийности 3,78 плавки, что удовлетворяет требованиям металлургов (в соответствии с производственным заданием). На основании итогов испытаний бетонная смесь внесена в Перечень поставляемых материалов.

БЕТОН ДЛЯ ШЛАКОВЫХ ЖЕЛОБОВ

В футеровке шлаковых желобов доменных печей ЕВРАЗ ЗСМК испытана опытная партия бетонных смесей Borcast производства БКО. Цель апробации — определение технико-экономической эффективности материалов. Замечаний по входному контролю бетонных смесей, подготовке к эксплуатации и заливке бетонных смесей в желоба нет. Итоговая стойкость опытных шлаковых желобов выше гарантированной (не менее 180 тыс. т пропущенного чугуна). Желобные бетоны Borcast рекомендованы к испытаниям в доменном цехе для футеровки шлаковых и главных желобов.

БЕТОН ДЛЯ УКРЫТИЙ ГЛАВНЫХ ЖЕЛОБОВ

В Тулачермете проведены испытания бетонной смеси Borcast

в футеровке крышек укрытий главных желобов доменной печи № 3. По результатам использования бетона в течение 17 мес стойкость крышек составила 320-400 тыс. т пропущенного чугуна, что выше ресурса эксплуатации у альтернативных поставщиков. Материал характеризуется хорошей разгаростойкостью к продуктам плавки, устойчивостью к экстремальным термическим и механическим воздействиям. Промежуточный восстановительный ремонт крышек не производился, аварийные и предаварийные ситуации отсутствовали. Бетонная смесь Borcast стабильно обеспечивает повышенную стойкость крышек в сравнении с материалами других производителей и рекомендована к применению в промышленных объемах.

ТРУБЫ ЗАЩИТЫ СТРУИ МЕТАЛЛА ДЛЯ МНЛЗ

Для подбора альтернативных поставщиков труб защиты струи металла для МНЛЗ ЭСПЦ ВТЗ осуществлены опытно-промышленные испытания изделий БКО. Во время испытаний опытно-промышленной партии труб защиты струи металла контролировали следующие параметры: температуру металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах; продолжительность разливки; стойкость трубы (плавов, часов); количество разлитой стали; прирост азота; состояние трубы защиты струи после разливки. Разливку вели без ограничения марочного состава сталей, выплавляемых в ЭСПЦ. Разлито 155 плавов (47 серий). Прирост азота сверх допустимых значений не зафиксирован, что свидетельствует об удовлетворительной защите металла от вторичного окисления. Максимальное количество плавов 6,

максимальное время разливки 10 ч. Продукция комбината рекомендована для защиты металла от вторичного окисления при отливке непрерывнолитой заготовки в условиях ЭСПЦ ВТЗ и внесена в Перечень материалов, используемых в технологии производства стали.

НАБИВНАЯ МАССА ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ

В 2016 г. проведены испытания опытной партии набивной муллитокорундовой массы производства БКО в условиях непрерывной разливки стали на слябовой МНЛЗ ККЦ № 2 ЕВРАЗ ЗСМК. Огнеупорный материал был специально разработан согласно техническому заданию для набивки зазора между гнездовым блоком и арматурным слоем футеровки промежуточных ковшей. Испытания проведены для оценки служебных свойств огнеупорной массы. Футеровку промежуточных ковшей слябовой МНЛЗ изготавливали в соответствии с производственно-технической инструкцией. Зазор между гнездовым блоком и арматурным слоем футеровки заполняли опытной массой, расход материала 30 кг. За период испытаний были достигнуты следующие средние технологические показатели: серийность разливки 8,1 плавки; продолжительность разливки одной плавки 58 мин; температура разливаемой стали в промежуточном ковше 1560 °С. Материал рекомендован к опытно-промышленной апробации в рамках расширения конкурентной среды.

Получено 29.12.16
© В. А. Мусевич, 2017 г.

(✉) tdbko@aobko.ru

ABSTRACTS

UDC 666.762.1:669.046.52]:[669.18.046.5:621.746.32

Experience in the use of aluminous aluminum-containing flux during ladle processing of «aluminum-free» steels

Sheshukov O. Yu., Nekrasov I. V., Miheenkoy M. A., Egiazar'yan D. K., Lobanov D. A., Neugodnikov O. V., Ivanov B. A. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 75–77.

In the assortment of many manufactures, there are so-called «non-aluminum» steels, in which the aluminum content is limited by thousandths of a percent. Usually, for the secondary treatment of such steels, it is forbidden to use materials containing metallic and oxidized aluminum. In this article, we present the results of industrial experiments proving the possibility of using a thinning alumina material in the smelting, keeping in the steel a low aluminum content and forming in the slag phases favorable from the point of view of the use of solidified slag in construction. Ill. 2. Ref. 2. Tab. 1

Key words: «Non-aluminum» steel, out-of-furnace processing of steel, alumina flux, fluorspar, desulfurization, slag crushed stone.

UDC 669.76:669.184.001

The physical and chemical properties investigation of the spattered slag over the basic oxygen furnace's lining

Kalish D., Sinelnikov V. O., Kuglin K. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 78–83.

The basic oxygen furnace is the structure element which demands the constant attention and no small investment outlay at any iron and steel enterprise. The investment structure includes the expenditure on the costly refractory materials, expenses for the lining repair and re-lining, which influences substantially on the cost of the steelmaking. In connection with this in recent years the iron and steel making enterprise of all the world have been seeking the design solutions as well as they improve already existing technologies. One of such solutions is the technology of the remaining slag spattering over the lining. Ill. 5. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: slag spattering technology, basic oxygen furnace's lining, slag viscosity, contact angle of wetting.

UDC 666.762.11:666.364]:669.182.71

The using of calcium-silicate and calcium-alumina fused refinery fluxes for the secondary steelmaking

Bogun A. P., Godynskii N. A. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 84–87.

The technology options are presented in the article for using of the calcium-alumina fused refinery fluxes for the ladle-furnace steel treatment. Upon that was noticed the decreasing of the secondary gas pickup, the lowering of the nonmetallic impurity rating and the diminishing of the CaF_2 consuming. Ill. 7. Ref. 16. Tab. 4.

Key words: calcium-alumina fused refinery fluxes, secondary steelmaking, ladle-furnace (LF), slag adjustment.

UDC 666.762.8:621.357.1

Problems of operation of lining of modern aluminum potlining from the graphitized cathode blocks

Saitov A. V., Bazhin V. Yu., Feshchenko R. Yu. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 88–91.

Coal lining as cathode blocks with different content of graphite to mechanical abrasion in electrolysis conditions is exposed. The reasons of mechanical abrasion is intensive traffic of melt that is more significant than for the cathode blocks from amorphous carbon. The problem of use graphitized cathode blocks was discussed. The status of some lining section of aluminum reduction cell's blocks with varying degrees of

graphitization after autopsy cathode devices is studied. The reasons of premature failure of aluminum reduction cells with graphitized potlining were studied and identified. The results of temperature measurement of cathode device of high-power aluminum reduction cells were presented. Ill. 4. Ref. 8. Tab. 1.
Key words: lining, carbon graphite block, aluminum reduction cell, cathode device, graphitization level, potlining.

UDC 549.613.1.002.2

The production and characteristics andalusite- and mullite-based refractory materials. Effect of impurities on the refractory characteristics

Frulli D. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 93–97.

Mullite refractories make up one of the main acid refractory groups. Owing to their excellent thermomechanical properties and their resistance they are the principle component of the numerous refractory articles. The general properties of the andalusite- and mullite-based refractory products are investigated in the articles as well as the minerals purity influence on their performance characteristics is studied for the applications where their refractory properties are critical. Ill. 7. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: raw refractory materials, andalusite, mullite, thermal expansion

UDC 669.168.002.33:666.76.001.8

Titanium-alumina slag regarded as the multifunctional industrial raw material with the high alumina content. Part I. Material composition and properties of the alumina slag

Rytvin V. M., Perepelitsyn V. A., Gul'varg S. I. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 98–103.

The information is generalized and the results of complex investigation are presented on the material composition and properties of the titanium-alumina slags. The investigations have been carried out over several decades by both domestic specialists and the authors of this article. The chemical and mineral compositions, as well as the properties of the ferrotitanium slags are given in the article. The experience in application is described and the promising direction of the ferrotitanium slag is regarded. Ill. 5. Ref. 16. Tab. 5.

Keywords: aluminothermy, titanium-alumina slag, ferrotitanium slag, refractory materials, spinel, corundum, bonit.

UDC 666.762.2(091)

The half of a century period of the domestic ceramics technology development. Part I

Pivinskii Yu. E. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 105–112.

The basic principles of the state-of-art technology for the quartz ceramics and refractories' production have been laid in the mid-1960s. This technology allowed to implement the single-stage formation of the quartz glass' (fused glass') highly concentrated ceramic bonding suspensions (HCBS), as well as the method of the wet-ground HCBS thinning and stabilization by means of both gravitation mechanical mixing and activated sintering of the high-density semi-finished product. In doing so, the developed principles of the modern technology are widely used in the manufacturing of other ceramic and refractory materials which are produced by means of the HCBS technology, as well as in the material processing in the rocket engineering, aviation and other industries. Ill. 3. Ref. 28.

Key words: quartz glass, fused quartz, quartz ceramics, dry and wet grinding, HCBS, slurry casting, binding properties, cristobalite forming.

UDC 666.76.046.512.001.8:515.6

The problems and development prospects for the fused-cast refractories production in Russian Federation

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Makhov S. V. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 113–117.

The current state analysis of the fused-cast refractory processing in Russia shows that the domestic manufacturers cover only the minimum requirement of the Russian glass-manufacturing plants in the middle-quality fused-cast baddeleyite-corundum refractories. The fused-cast high-alumina refractories for the glass industry and also the chrome-containing refractories for the chemical industry are imported. The necessity is noticed in the article for the establishment and development of the fused-cast refractories production in light of both the best achievements of the foreign enterprises, the practical experience of the actual Russian enterprises, as well as taking into account the results of domestic science investigations. Ill. 3. Ref. 6. Tab. 2.

Key words: fused-cast baddeleyite-corundum refractories, oxidizing melting, chrome-containing refractories, borosilicate glass, glass-making furnace.

UDC 666.974.2:666.762.11].017:532.135

RHEOLOGIE OF HIGH PERFORMANCE ALUMINA AND SPINEL CASTABLES

Schnabel M., Buhr A., Dutton J. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 119–126.

Cement-based refractory mixes are used in a widespread range of applications and their share is still growing when compared to the total of refractory products. The satisfactory performance in use of castables is strongly dependent on their good workability for transport and casting. Poor flowability is often solved on site by high water additions. This, however, has a negative influence upon the desired properties. The developer of a refractory castable has to know the product properties he would like to achieve in the final application. This is taken into consideration when formulating to achieve good flowability. For example, this might be a matrix of a high alumina castable designed with high microsilica content to achieve mullite formation or a spinel containing castable for steel ladles where the use of reactive alumina is the only way to achieve high performance castables. The intention of this paper is not to suggest reactive alumina as the only solution for the design of high performance castables with good flowability. The focus is much more to provide a basic understanding of the impact of the matrix components on the rheology of castables with special focus on high performance alumina and spinel castables. Ill. 10. Ref. 19. Tab. 3.

Key words: suspension viscosity, solid phase concentration, deflocculants, flow ability, minimal water requirement, microsilica, particle size distribution, hot modulus of repture.

UDC 666.764.26.002.33:621.365.22

Spinel production

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 127–133.

The methods are described for the production alumina-magnesia spinel by means of the solid-phase synthesis with the use of technical alumina and caustic magnesite. It was proposed to replace the technical alumina by the dust which deposits in the dust-collecting lines of the rotating kilns for the alumina hydroxide calcination, which would have allowed to exclude the alumina grinding. The methods of the spinel synthesis in the electric arc furnaces are mentioned for both tapping melting and block melting. The behavior of the MgO/Al_2O_3 rating in the electrofused material, the methods of the electric arc furnace charging for the tapping melting, the properties of the spinel materials at the following sintering of the shaped product were investigated. Ill. 8. Ref. 10. Tab. 3.

Key words: spinel, solid-phase synthesis, temperature-composition diagram, block melting, tapping melting, electric arc furnaces.

UDC 546.82'261:66.091

Carbide synthesis as a result of titanium mechanical activation in conjunction with various carbon components

Reva V. P., Yagofarov V. Yu., Filatenkov A. E., Gulevskii D. A., Kuryavyy V. G., Mansurov Yu. N. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 134–138.

It was established that structure modifications of carbon, received resulting from pyrolysis plant material and ash of natural graphite are the limiting factors when implementing the mechanochemical synthesis of titanium carbide in a vibratory treatment. The shown prospects of using natural graphite and modifications of the structure amorphous carbon, made from vegetable raw materials for the synthesis of titanium carbide with a minimum sulfur content. Ill. 6. Ref. 12. Tab. 1.

Key words: renewable plant raw material, mechanical activation, mechanochemical synthesis, titanium carbide, carbon structure, carbon composition, graphite ash content.

UDC 666.3:546.271'171]:54.057

Simultaneous carbothermal synthesis of the B_4C - SiC - TiB_2 powders

Kotsar' T. V., Danilovich D. P., Ordan'yan S. S., Vikhman S. V. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 139–143.

To obtain the phases of the B_4C - SiC - TiB_2 system with the eutectic ratio the simultaneous reduction by the carbon black of the powder mixture of boron acid, silicon dioxide and titanium dioxide was carried out. The synthesis was held in vacuum at 1600 °C. Only the predicted phases were detected in the synthesis products. The synthesized powders are represented both by the boron carbide of the size of less than 1 micron and by the nanoparticles. Ill. 5. Ref. 25. Tab. 1.

Key words: boron carbide, silicon carbide, titanium diboride, heat resistant compounds, ceramics, composite, simultaneous synthesis, carbothermal reduction.

UDC 622.375:523.9-7

The preparation of the fine crystalline yttrium-aluminum garnet in the solar furnaces

Salikhov T. P., Kan V. V., Urazaeva E. M., Savatyugina T. V., Arushanov G. M., Kan S. N. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 144–147.

The possibility is considered for the preparation of the fine crystalline yttrium-aluminum garnet under the high-temperature processes in the solar furnaces. It was defined how the concentrated radiation heat flux density affects the obtained melt phase composition in the course of the yttrium and aluminum oxides mixture treatment. The appropriate radiation flux density for the preparation of the fine-crystalline mono-phase yttrium-aluminum garnet specimens is 8,4 MW/m². Ill. 3. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: yttrium-aluminum garnet (YAG), single- and polycrystalline, solar furnaces, focal spot, heat flux density.

UDC 666.762.14:666.368]:66.091

The influence of modifying additives on the synthesis and properties of cordieritomullite ceramics from Kazakhstan raw materials

Biryukova A. A., Djenalyev T. D., Boronina A. V., Khabas T. A., Pogrebenkov V. M. // New Refractories. — 2017. — No 3. — P. 148–152.

The results of studying the effect of modifying additives LiF, ZnO, Ce_2O_3 on the synthesis and properties of cordieritomullite ceramics from Kazakhstan raw materials are presented. It has been established that the additions of LiF, ZnO, and Ce_2O_3 contribute to the activation of the synthesis of cordieritomullite ceramics based on natural raw materials. The addition of LiF reduces the temperature of the onset of the appearance of

the eutectic melt, which contributes to the intensification of cordierite formation, and ZnO and Ce_2O_3 act on a solid-phase mechanism. The addition of LiF, ZnO, and Ce_2O_3 additives to the composition of cordierite-mullite ceramics in the amount of 0.5–2.0 % has made it possible to lower the temperature of its calcination and to increase the density, strength, chemical and thermal stability. Ill. 6. Ref. 11. Tab. 3.

Key words: synthesis, cordierite, mullite, phase, activation, structure, strength, heat resistance, fire-clay, serpentine, sintering.

UDC 661.666.23:[666.3:546.6-31].017:620.173.251(510)

Well-dispersion of carbon nanotubes for the greatly enhanced mechanical properties of alumina-based composites

Chen Yangming, Feng Yi, Wang Yuqing, Mo Fei, Qian Gang, Yu Dongbo, Liu Wenhong, Zhang Xuebin // *New Refractories*. — 2017. — No 3. — P. 153–158.

Multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced Al_2O_3 composites (MWCNTs / Al_2O_3) have been prepared by a hot-pressing method and the mechanical properties of the composites are investigated. Compared with the pure alumina, when adding 1.5 wt. % MWCNTs into the Al_2O_3 matrix, the composites have much higher flexure strength (403.6 MPa) and fracture toughness ($4.21 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), which shows a simultaneous increase of 38 % in flexure strength and 35 % in fracture toughness. The microstructural observations of MWCNTs / Al_2O_3 composites show that MWCNTs are homogeneously dispersed and embedded strongly in the alumina matrix due to the electrostatic interaction between MWCNTs and Al_2O_3 , resulting in the great improvement of flexure strength and fracture toughness. The reinforcement mechanism of the composites is mainly the pullout of MWCNTs from matrix, MWCNTs bridging and crack deflection. Ill. 5. Ref. 24. Tab. 1.

Key words: carbon nanotubes, ceramic-matrix composites; mechanical properties; microstructures.

UDC 669.056.9:[621.793.7:533.9

$\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ protecting coating with modifying agents on the carbon-carbon composites

Sinityn D. Yu., Anikin V. N., Eremin S. A., Yudin A. G. // *New Refractories*. — 2017. — No 3. — P. 159–166.

High-temperature coating was deposited on the carbon-carbon composite material pre-coated with the ZrN barrier layer and NiCoCrAlY substrate. The barrier layer and substrate have been ion-plasma deposited, and the high-temperature coating was created by means of atmospheric-plasma spray under argon. The specimens possessed four compositions: #1 — $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ \% } \text{Y}_2\text{O}_3$, #2 — ($\text{ZrO}_2 + 8 \text{ \% } \text{Y}_2\text{O}_3$) 20 % + MoSi_2 80 %, #3 — ($\text{ZrO}_2 + 8 \text{ \% } \text{Y}_2\text{O}_3$) 10 % + MoSi_2 90 %, #4 — $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ + modifying agent. The specimens were tested for heat resistance under the oxyacetylene flame torch at 2100°C during 20 c. The specimen with the coating of composition #1 failed the test, the specimens with the coating of the compositions #2–4 showed excellent results even after several test cycles. Ill. 9. Ref. 13. Tab. 1.

Key words: atmospheric-plasma spray, carbon-carbon composite material (CCCM), heat resistant, ion-plasma deposition.

UDC 620.22-419.8:669.056.9

Composites preparation out of heat resistant powders with nanofilm on their surface

Bogdanov S. P., Garshin A. P. // *New Refractories*. — 2017. — No 3. — P. 167–172.

The investigating results are given in the article for deposition of nanofilms (nanocoatings) on the heat resistant powders (diamonds, boron nitride, silicon carbide, tungsten carbide, metallic tungsten) by means of iodine transportation method. The developed method allows to produce the coatings both on

the particles of the size between 10 nanometers and several microns, and on the large-format items' surfaces. The coatings thickness varies from 1 nanometer to several microns. The composite materials were prepared out of the powders with the metal and metal compounds nanocoatings, and their physical and mechanical properties were investigated. The properties turned out to be substantially higher than these of the materials prepared by the sintering of the very same powders but without nanocoatings. According to the results of the investigation the possible fields of the produced composite materials' application were determined. Ill. 8. Ref. 13. Tab. 3.

Key words: composite materials, coatings, heat resistant materials powders, iodine transportation method, diamond, detonation nanodiamonds, cladding.

UDC 669-494.043.2

Heat and sound insulating material manufactured with the using of vegetal resources

Babashov V. G., Beshpalov A. S., Istomin A. V., Varrik N. M. // *New Refractories*. — 2017. — No 3. — P. 173–178.

The investigating results are given for the technology of the low density flexible fiber material on base of the mineral fiber with the using of vegetal resources. The quantity of the vegetal material (flax fiber) effect on the density and flexibility of the material prepared by means of aerating deposition was examined, as well as the influence of both the vegetal-based binding and surfacing on the general properties of the flexible heat-insulating material was studied. The adjusting of the operational parameters to the production of the materials at the experimental-industrial equipment was described for the subdivision of Federal State University Enterprise «All-Russian Research Institute of Aviation Materials» in the town of Voskresensk. On base of the investigating results the compositions and technological principles for the low-density heat and sound insulating fiber material production were developed. Ill. 2. Ref. 15. Tab. 4.

Key words: heat and sound insulating material, mineral fiber, quartz fiber, flax fiber, aeration laying, sulfomethylcellulose.

UDC 666.3:546.281'261:[621.923.4:621.921.34

Correlation between the diamond grinding conditions and SiSiC-ceramics surface state

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigor'ev S. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 3. — P. 179–185.

The investigating results are given for the influence of the flat diamond disk grinding conditions on the surface state of the reactive-sintered silicon-carbide ceramics (SiSiC-ceramics). The effects of the grinding depth, longitudinal and transverse grinding on the surface roughness, waviness and morphology was defined. It was established that the surface of the SiSiC-ceramics specimens after the grinding has its specific design. Ill. 7. Ref. 26.

Key words: grinding, reactive-sintered silicon-carbide ceramics (SiSiC-ceramics), roughness, waviness, morphology, surface.

UDC 666.76.001.8

The world refractory market analysis

Kononov V. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 3. — P. 186–194.

The markets of the refractory materials and refractories were analyzed in the article. It was noticed that the global demand for the refractory materials will grow by 3.4 % per year and till the end of 2016 it will reach 46.3 millions of tons. The leader in the market still is China. At the present time more than 2000 producers of the refractory materials and finished products are operating in China. It was observed that a substantial advance in the refractory materials production was achieved in India, where more than 100 refractory materials producers are operating. Ill. 9. Ref. 6. Tab. 4.

Key words: refractory materials market, refractory market, specific refractory consumption, manufacture of steel, refractory industry restructuring, volume of sales.



ТЕРМООБРАБОТКА

11-я международная
специализированная выставка

18 - 20 сентября 2017

Россия, Москва,
ЦВК «Экспоцентр»,
павильон 7, зал 1

Единственная в России выставка
термического оборудования
и технологий

**18 - 19
сентября**

Международная конференция
«ИННОВАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМООБРАБОТКИ»

Тематика выставки:

- Термическое, химико-термическое, индукционное оборудование
- Вакуумная техника и компоненты вакуумных систем
- Лабораторные печи, сушильные шкафы; Лабораторное оборудование
- Установки нанесения покрытий
- Оборудование для электронно-лучевой сварки и сварки в среде аргона
- Лазерно-технологическое оборудование
- Комплексы глубокого охлаждения (криогенная обработка)
- Оборудование для исследования свойств материалов, неразрушающий контроль
- Центробежное литье коррозионных, жаропрочных и специальных сталей и сплавов
- Отливки из жаропрочной стали, технологическая оснастка
- Огнеупоры, теплоизоляция и футеровка тепловых агрегатов
- Изделия из графита, углеродного войлока и углерод-углеродных композитов



Факты о выставке 2016 года:

97 экспонентов из 12 стран мира
3015 кв.м. экспозиции
2780 посетителей-специалистов

Информационная поддержка:



Организатор: «Выставочная Компания «Мир-Экспо», ООО
115230, Россия, Москва, Хлебозаводский проезд,
дом 7, строение 10, офис 507 | Тел./факс: 8 495 988-1620
E-mail: info@htexporus.ru | Сайт: www.htexporus.ru
Твиттер: @htexpo_ru | YouTube: youtube.com/user/termoobrabotka