



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

## С Днем Metallурга!



Б. В. Кондрашин  
«Доменные рабочие», 1958 г.

7

ИЮЛЬ 2017

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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@imef.ru](mailto:ogneupor@imef.ru), [ognemet@misic.ru](mailto:ognemet@misic.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 международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

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 12.07.17. Формат 60x84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.  
Заказ

## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

**Аксельрод Л. М., Кушнерев И. В., Сухарев С. В., Заболотский А. В.** Производство чистой стали и современные огнеупорные технологии.....3

## 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 3.....12

**Кожушко Г. Г., Ямпольский Д. А.** Автоматизированная система весового дозирования для погрузки глинозема в железнодорожные вагоны.....20

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Бражник Д. А., Логвинков С. М., Повшук В. В., Шутеева И. Ю., Анголенко Л. А., Чопенко Н. С., Васюк О. А.** Стойкие к окислению нанопропроченные ПУ-огнеупоры на модифицированной фенолформальдегидной смоле. Часть 4. Термодинамическая оценка фазообразования в системах Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni и MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SiO<sub>2</sub> при использовании комплексного антиоксиданта SiC + Al + Ni (NiO).....23

**Никхах А. Дж., Салахи Э., Разави М.** Применение методики D-optimal для разработки новой набивной смеси системы MgO–SiO<sub>2</sub>–SiC–C для желобов доменных печей.....34

**Беляков А. В., Зо Е Мо У, Попова Н. А., Йе Аунг Мин.** Влияние зернового состава порошков электроплавленного корунда с фарфоровой связкой на газопроницаемость и прочность пористой керамики.....39

**Соков В. Н.** Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Части 1 и 2.....44

**Иванов К. С.** Получение и исследование влияния силикатнатриевых затворителей на термостойкость шлакощелочных бетонов.....47

**Румянцев И. А., Перевислов С. Н.** Облегченные композиционные керметы, полученные методом титанирования...54

**Иванов В. В., Поляков П. В., Нагибин Г. Е., Федорова Е. Н., Суходоева Н. В.** О минимальном содержании TiB<sub>2</sub> в катодном композите, смачиваемом алюминием.....58

*Морфология дефектов высокоплотной керамики при алмазной обработке*

**Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н.** Уровень дефектности кромок образцов Y–TZP-керамики после алмазного шлифования.....63

## ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

***Поздравляем юбиляра***

К 65-летию **Геннадия Ивановича Ильина**.....66

**Abstracts**.....68

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

**Aksel'rod L. M., Kushnerev I. V., Sukharev S. V., Zabolotskii A. V.** Pure steel production and the high refractory technologies.....3

## 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.** Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 3.....12

**Kozhushko G. G., Yampol'skii D. A.** Weight measuring automation system for the raw alumina loading in railway carriages.....20

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A., Logvinkov S. M., Povshuk V. V., Shuteeva I. Yu., Angolenko L. A., Chopenko N. S., Vasyuk O. A.** Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories based on the modified phenol-formaldehyde resin. Part 4. Thermodynamic estimation of the phase formation within Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni and MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SiO<sub>2</sub> systems with the use of SiC + Al + Ni (NiO) complex antioxidant.....23

**Nikkhah A. J., Salahi E., Razavi M.** Use of a D-optimal method to design a novel refractory ramming mix in MgO–SiO<sub>2</sub>–SiC–C for blast furnace pig iron.....34

**Belyakov A. V., Zo E Mo U, Popova N. A., Ye Aung Min.** The influence of porcelain bonded electro-cast corundum powder's grain-size composition on the porous ceramics' gas permeability and strength.....39

**Sokov V. N.** Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Parts 1 and 2.....44

**Ivanov K. S.** The sodium-silicate grouting fluids preparation and investigation of its influence on the slag-lime concrete's thermal stability.....47

**Rumyantsev I. A., Perevislov S. N.** Lightweight composite cermets obtained by means of titanium-plating.....54

**Ivanov V. V., Polyakov P. V., Nagibin G. E., Fedorova E. N., Sukhodoeva N. V.** On the minimal TiB<sub>2</sub> content in the alumina-wetted cathode composite.....58

*On the minimal TiB<sub>2</sub> content in the alumina-wetted cathode composite*

**Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N.** The defect rate of the Y–TZP-ceramic sample edges after diamond grinding.....63

## INFORMATION

***Congratulations***

The 65th birthday of **Gennady Ivanovich Il'in**.....66

**Abstracts**.....68

К. т. н. Л. М. Аксельрод (✉), к. т. н. И. В. Кушнерев, С. В. Сухарев,  
к. т. н. А. В. Заболотский

ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

УДК 666.76:669.18

## ПРОИЗВОДСТВО ЧИСТОЙ СТАЛИ И СОВРЕМЕННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Приведен обзор механизмов образования неметаллических включений с участием огнеупоров. Рассмотрены способы управления содержанием неметаллических включений и газов в стальном расплаве с использованием функциональных элементов. Представлена современная технология разливки чистой стали с использованием газоплотного шиберного затвора. Показана эффективность применения сухих смесей для формирования футеровки промежуточного ковша МНЛЗ при производстве флокеночувствительных сталей.

**Ключевые слова:** огнеупоры, чистая сталь, неметаллические включения (НВ), газы в стали.

### ВВЕДЕНИЕ

Повышение качества металлопродукции требует всестороннего анализа технологии производства. Одним из аспектов производства стальной заготовки является взаимодействие стального расплава с огнеупорной футеровкой агрегатов выплавки, обработки и разливки стали. Роль огнеупоров расширяется благодаря возможностям применения функциональной керамики, оказывающей активное воздействие на поведение стали на этапах производства.

### ПОНЯТИЕ «ЧИСТАЯ СТАЛЬ»

Понятие «чистая сталь» возникло в связи с выходом производителей металлопродукции на новые рубежи, подразумевающие исчерпание резервов повышения уровня служебных характеристик изделий из стали без учета влияния на свойства металла ультранизких концентраций серы, фосфора, растворенных газов и неметаллических включений (НВ). Требования, предъявляемые к высококачественным маркам стали, постоянно возрастают и обобщенно могут быть представлены следующим образом.

#### 1. Влияние НВ и газов на свойства стали

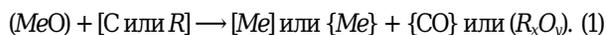
В общем случае НВ влияют на механические свойства готовой продукции за счет формирования в материале структурной неоднородности. В результате при возникновении нагрузки появляются нескомпенсированные напряжения, приводящие к преждевременному износу и разрушению изделий. Кроме того, могут возникать различного рода видимые дефекты. Коррозионные свойства стали также могут быть подвержены влиянию НВ

в случае эксплуатации продукции в коррозионно-активных средах, характерных, в частности, для насосно-компрессорных труб [1] и магистральных трубопроводов [2]. Превышение допустимого содержания водорода и азота приводит к таким явлениям, как образование флокенов и старение.

#### 2. Формирование НВ

Неметаллические включения в стали в общем случае классифицируются по источнику возникновения как экзогенные и эндогенные. Экзогенными могут быть шлаковые включения или частицы футеровки металлургических агрегатов. Эндогенные включения в основном образуются в результате связывания в расплаве избыточного растворенного кислорода путем введения элементов-раскислителей. Кроме того, эндогенные включения могут представлять собой продукты взаимодействия футеровки с металлическим и шлаковым расплавами, а также являться результатом протекания реакций в объеме футеровки с выделением соединений, участвующих в образовании неметаллической фазы в объеме расплава.

Исследования показывают [2, 5–12], что в объеме огнеупоров возможно протекание восстановления металлов из оксидов углеродом, а также другими химическими элементами с высоким сродством к кислороду из расплава. Восстановлению углеродом способствует проведение обработки стали в вакууматорах камерного типа. В общем виде реакцию можно представить следующим образом:



В дальнейшем восстановленный элемент может переходить в сталь, что наблюдается в лабораторных [6] и промышленных [9] экспериментах, а затем окисляться до оксида. Отмечается также увеличение содержания магния в пробах металла [13].

Химический состав включений, предположительно сформировавшихся с участием магния из



Л. М. Аксельрод  
E-mail: lakselrod@magnezit.com

футеровки (см. таблицу, рис. 1), в соответствии с диаграммой состояния (рис. 2) позволяет отнести их к твердым растворам магнезиальной шпинели в смеси с корундом. Такие включения пребывают в твердом состоянии при температурах выплавки и внепечной обработки стали и являются трудно деформируемыми в процессе обработки давлением, что негативно сказывается на служебных свойствах металлопродукции.

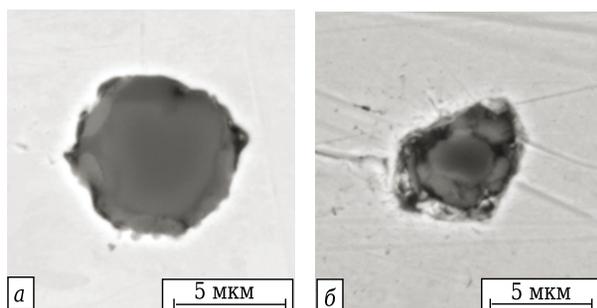
При наличии в огнеупоре легковосстановимых комплексных соединений возможно образование шпинели, например путем восстановления алюмином кремния из форстерита в соответствии с реакцией [9]:



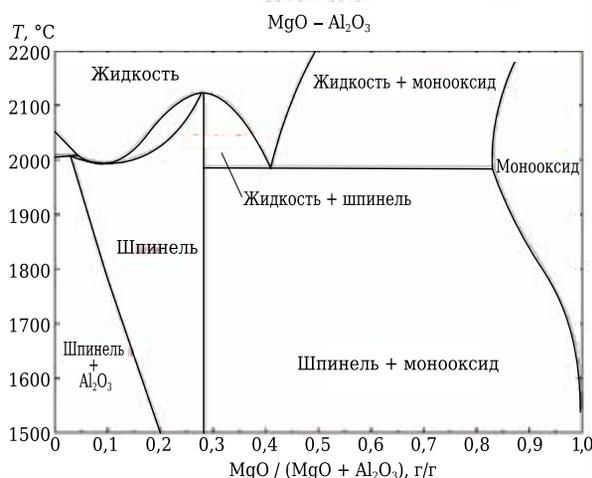
Косвенным подтверждением протекания этой реакции является возникновение локаль-

**Состав неметаллических включений на основе магнезиальной шпинели**

Оксид	Содержание, мас. %	
	а	б
MgO	10,63	15,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79,97	60,39
SiO <sub>2</sub>	0,23	1,31
CaO	2,63	10,16
MnO	4,89	1,36
FeO	1,66	3,56



**Рис. 1.** Неметаллические включения магнезиальной шпинели в литом металле



**Рис. 2.** Фрагмент диаграммы состояния MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанный в FactSage™ 7.0

ного повышения концентрации кремния на границе с футеровкой, наблюдаемое в промышленном эксперименте [9].

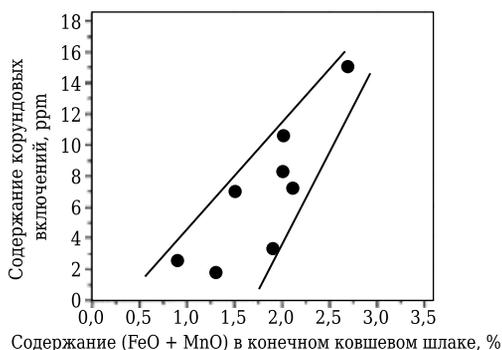
Исследования [1, 2, 5–12] показывают возможность образования магнезиальной шпинели в результате непосредственного взаимодействия растворенного алюминия с оксидом магния или его парами, образовавшимися в процессе восстановления углеродом. При формировании соединений в соответствии с реакциями (1) и (2) на границе раздела сталь – огнеупор в результате интенсивного движения металлического расплава возможен отрыв комплексной фазы, приводящий к загрязнению стали. Аналогично отмечено [14], что в глиноземистых огнеупорах с высоким содержанием SiO<sub>2</sub> на основе андалузита или боксита при контакте с алюминием, растворенным в стали, происходит восстановление кремния с образованием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В результате происходит загрязнение стали корундовыми включениями. Это может быть одной из движущих сил постепенного замещения на предприятиях Европы андалузит- или бокситсодержащих огнеупоров на алюмопериклазовые или периклазоуглеродистые.

Изучение взаимодействия металлического расплава с материалом футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ [15] показывает наличие у магнезиальной футеровки более высокого окислительного потенциала по сравнению с корундовой по причине более высокого количества легковосстановимых примесей. С другой стороны, например, в металлокорде особое внимание уделяется недеформируемым НВ на основе оксида алюминия, в результате чего на производстве предпочтение отдается футеровкам и функциональным огнеупорным элементам на основе оксида магния. Таким образом, выбор футеровки с точки зрения формирования оптимальных по составу и структуре НВ определяется их влиянием на свойства готовой продукции.

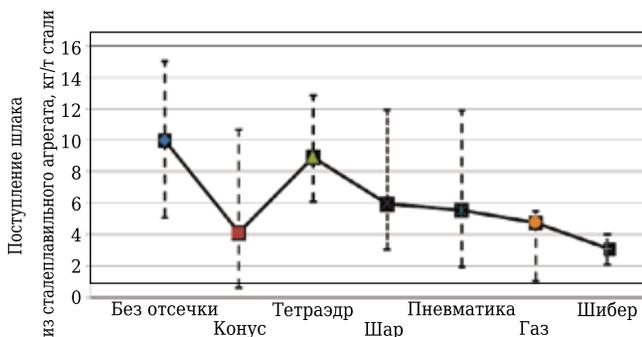
**3. Управление содержанием НВ и газов на различных этапах металлургического передела**

*Выплавка*

На этапе выплавки происходит загрязнение стали преимущественно экзогенными НВ: сколы футеровки, фрагменты шлакового гарнисажа, образовавшегося на футеровке, непосредственно частицы шлака. Включения экзогенной природы, как правило, являются крупными, что облегчает их массоперенос во время последующей внепечной обработки из объема металлического расплава к границе раздела фаз металл – шлак за счет принудительного перемешивания. Образование эндогенных включений связано с выплавкой стали опосредованно через количество окисленного шлака, поступающего в сталеразливочный ковш и являющегося источником кислорода для окси-



**Рис. 3.** Зависимость содержания корундовых включений в промежуточном ковше от окисленности шлака в сталеразливочном ковше [1]



**Рис. 4.** Сравнение эффективности различных систем отсечки шлака [19]



**Рис. 5.** Конус отсечки шлака

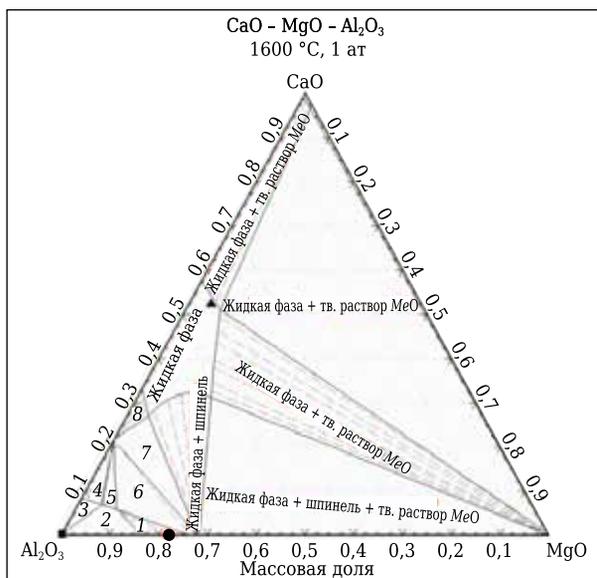
дов, формирующихся на следующих этапах сталеплавильного передела (рис. 3).

Влияние шлака на состав НВ подтверждается исследованиями с применением  $\text{SrCO}_3$  [16], добавленного в шлак установки АКР при производстве нержавеющей стали. Результаты показали наличие элемента-индикатора Sr во включениях обеих размерных групп (20–50 и >50 мкм), обнаруженных при изучении проб литой заготовки. Факторами, определяющими количество печного шлака, попадающего в ковш, являются состояние футерованного огнеупорами выпускного отверстия сталеплавильного агрегата и эффективность отсечки

шлака на выпуске. Использование различных систем отсечки шлака позволяет существенно влиять на количество окисленного шлака, поступающего в сталеразливочный ковш (рис. 4). Эффективной отсечки шлака можно достичь с применением достаточно простых устройств, таких как, например, конус из огнеупорного бетона (рис. 5).

**Внепечная обработка стали**

Интенсивный износ футеровки как источник НВ обычно обусловлен неверным выбором состава огнеупоров или шлакового режима ведения процесса рафинирования стали в ковше. Исследования с использованием термохимического моделирования в пакете программ FactSage 7.0 показывают, что при внепечной обработке стали, раскисленной алюминием, в ковше с футеровкой на основе различных оксидов могут быть получены различные по составу НВ (рис. 6). Расчеты термохимических равновесий были выполнены в модуле Equilib с использованием баз данных FToxid и FTmisc, а изотермический разрез тройной диаграммы системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$  рассчитан в модуле Phase Diagram. В соответствии с результатами расчетов только в футеровке на основе доломита включения будут жидкими. Расчетный состав данной фазы позволяет отнести включения к алюминатам кальция. Для футеровки на основе глинозема и периклаза включения будут твердыми и представлять собой по составу в основном корунд и магнезиальную шпинель соответственно.



**Рис. 6.** Неметаллические включения в зависимости от состава футеровки на диаграмме состояния системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ , смоделированной в FactSage 7.0: MgO (●) — периклазовая;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (■) — высокоглиноземистая;  $\text{CaO-MgO}$  (▲) — доломитовая; 1 —  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  + шпинель; 2 — корунд +  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  + шпинель; 3 — корунд +  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  +  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ; 4 —  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  +  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  +  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ; 5 —  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Al}_8\text{O}_{46}$  +  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  +  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ; 6 —  $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$  +  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  + шпинель; 7 —  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  + шпинель + жидкая фаза; 8 —  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  + жидкая фаза

Повышение чистоты стали на этапе внепечной обработки — задача таких функциональных огнеупорных элементов, как продувочные устройства, изготавливаемые обычно из огнеупорных бетонов. Через продувочные устройства осуществляется управляемая обработка расплава инертным газом. При этом в случае интенсивной обработки возможно попадание в сталь как частиц шлака, так и продуктов его взаимодействия с футеровкой. Поэтому обработку стали инертным газом при-

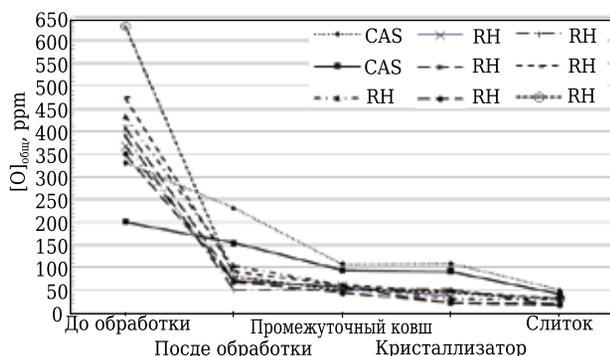


Рис. 7. Содержание общего кислорода в стали с различным видом внепечной обработки по этапам производства (по данным [21])

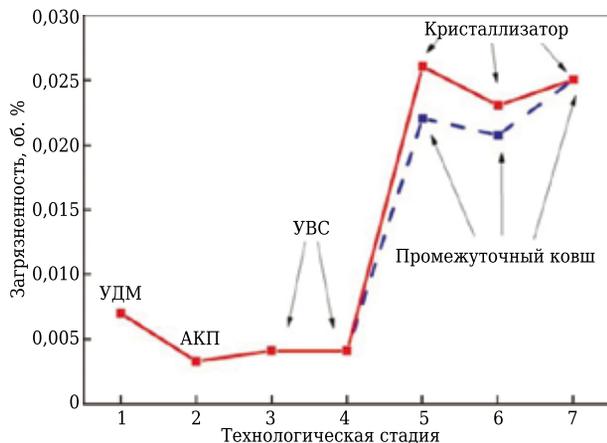


Рис. 8. Загрязненность стали НВ на различных этапах ее производства [22]

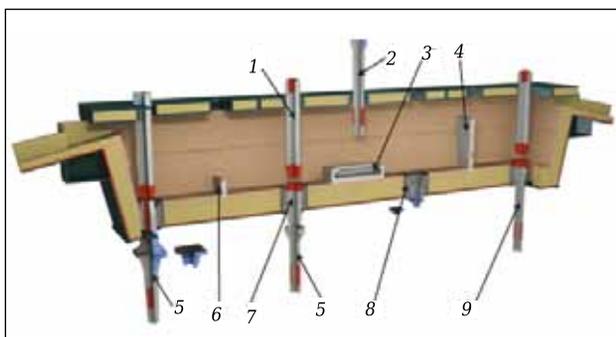


Рис. 9. Промежуточный ковш с функциональными огнеупорными элементами: 1 — стопор; 2 — защитная труба; 3 — металлоприемник; 4 — перегородка; 5 — погружаемый стакан; 6 — порог; 7 — стакан-дозатор; 8 — гнездовой блок; 9 — стакан-дозатор моноблок

нято осуществлять в мягком режиме. Удаление продуктов раскисления благодаря рациональной продувке в процессе внепечной обработки может достигать 85 % [3]. Что касается газов в стали, продувка инертным газом при обработке металла в вакууматорах камерного типа позволяет улучшить удаление водорода за счет активизации массопереноса в область расплава, подвергаемой дегазации.

Разливка

Исследования показывают, что загрязненность НВ в целом снижается в процессе обработки после выпуска стали из плавильного агрегата. Рассматривая общее содержание кислорода как косвенную оценку загрязненности стали оксидными включениями (рис. 7), можно видеть закономерную тенденцию к ее снижению. В некоторых случаях загрязненность стали, напротив, может существенно возрастать на этапе разливки (рис. 8). В этой связи управление содержанием неметаллической фазы в промежуточном ковше и кристаллизаторе приобретает особое значение.

Из факторов, влияющих на загрязнение стали включениями на данном этапе, можно выделить следующие:

- эжекция воздуха через механизм шиберного затвора;
- эжекция воздуха в истекающую струю металла или зазоры между огнеупорами, защищающими струю (труба для защиты струи металла, погружаемый стакан), и изделиями, формирующими струю при разливке (стакан-дозатор, стакан-коллектор);
- вид и состав рабочего слоя футеровки промежуточного ковша МНЛЗ, а также функциональных изделий изостатического прессования;
- качество покровного шлака промежуточного ковша и ШОС кристаллизатора;
- гидравлика потоков расплава в промежуточном ковше и кристаллизаторе.

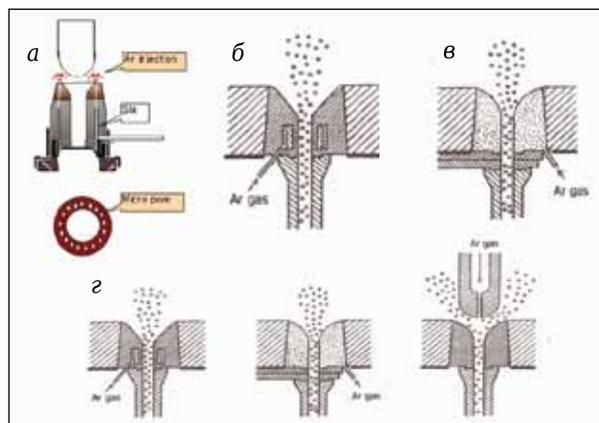


Рис. 10. Варианты организации подвода инертного газа в зону истечения металла из промежуточного ковша: а — микропористый стакан-дозатор [24]; б — пористая втулка; в — пористый стакан-дозатор; г — стопоры с подводом газа [25]

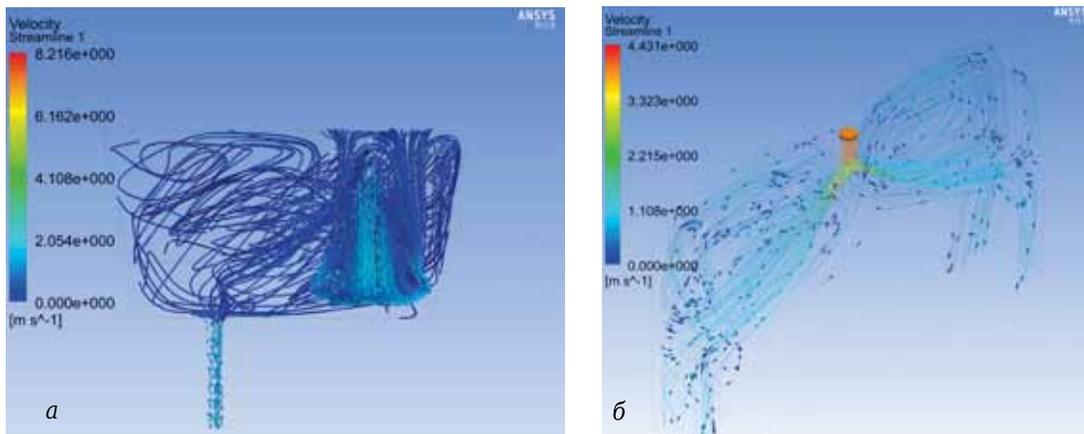


Рис. 11. Результаты моделирования истечения потоков: а — в промежуточный ковш; б — в кристаллизатор

Избыточное поступление газов в сталь на этапе разливки обусловлено главным образом контактом стали с атмосферным воздухом.

Среди мероприятий, связанных с огнеупорами и направленных на повышение чистоты стали, выделяют следующие:

1. Организация защиты струи металла функциональными изделиями и подвод аргона в критически важные зоны, а также использование функциональных элементов специального дизайна для формирования оптимальных потоков металла в промежуточном ковше и кристаллизаторе.

На рис. 9 показана обобщенная схема вариантов компоновки функциональных элементов, определяющих как движение потоков металла в промежуточном ковше, так и режим истечения металла из промежуточного ковша. Обдув критических зон инертным газом осуществляется, начиная со стыка труб защиты, стыкуемых со стаканом-коллектором шиберного затвора. Существуют варианты стаканов-дозаторов промежуточного ковша с подводом аргона в разливочный канал через внутренний пористый слой, обеспечивающий равномерное распределение инертного газа по длине канала, применение которых в некоторых случаях позволяет снизить загрязненность стали НВ [20]. Альтернативные варианты подвода аргона в зону истечения стали из промежуточного ковша показаны на рис. 10.

Проектирование дизайна функциональных элементов вместе с компьютерным моделированием истечения струи в промежуточный ковш и кристаллизатор (рис. 11) позволяет определить оптимальные условия для формирования потоков, увлекающих НВ из расплава в зону контакта с покровным шлаком или ШОС, и вместе с тем избежать попадания частиц шлака в сталь, что является критичным на этапе затвердевания в кристаллизаторе.

2. Разливка стали через специальный шиберный затвор.

Одним из вариантов технологии является трехплитный газоплотный шиберный затвор

модели FT3 GT компании «Knoellinger FLO-TEC GmbH» (рис. 12), предназначенный для разливки высокочистых марок стали [23, 24]. Шиберный затвор имеет закрытый корпус, в котором установлены специальные резинометаллические уплотнения, позволяющие поддерживать в затворе инертную атмосферу при условии подвода инертного газа. Таким образом, уменьшается подсос атмосферного воздуха и тем самым снижается содержание азота и кислорода в стали. Для обдува стыка со стаканом-коллектором затвор снабжен байонетом с форсункой для подвода защитного газа из внутренней полости шиберного затвора.

Представители одного из предприятий Германии, эксплуатирующих шиберный затвор FT3 GT, отмечают более чем двукратное снижение количества НВ в стали после перехода на разливку через этот тип затворов. Разливка стали на данном предприятии производится через сифон в изложницы, при этом в защитную трубу вводится инертный газ.

3. Установка в промежуточном ковше перегородок и металлоприемников.

Правильный выбор типа и места установки перегородок также позволяет снизить вихреобразование на поверхности металла и затягивание покровного шлака в объем расплава [4, 25, 26]. Перегородки специальной конструкции с отверстиями [22, рис. 13] могут способствовать

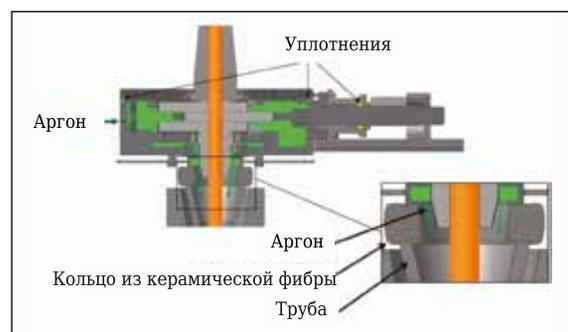
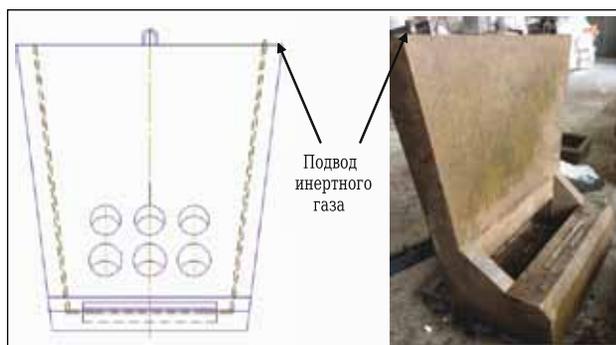


Рис. 12. Схема газоплотного шиберного затвора FT3 GT [27]



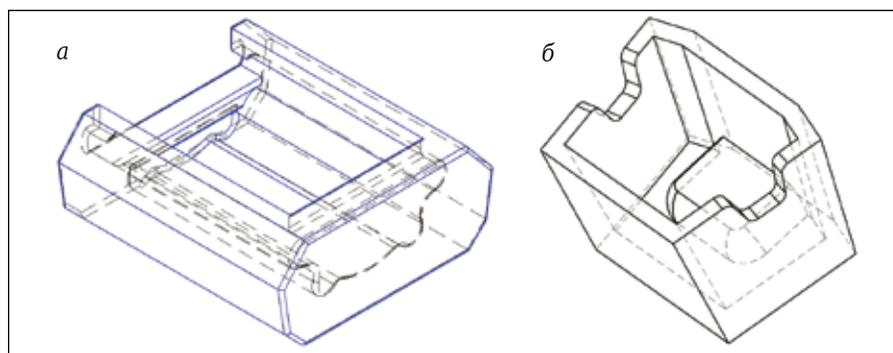
**Рис. 13.** Перегородка с отверстиями и вставкой для подвода инертного газа производства Группы «Магнезит»

улучшению локального перемешивания в застойных зонах и тем самым приводить к укрупнению включений и, следовательно, к их удалению.

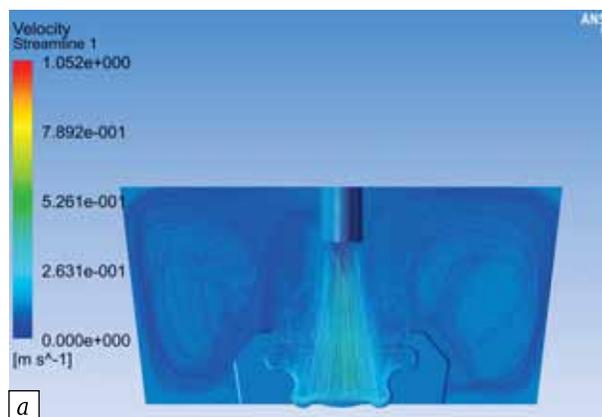
Основная задача металлоприемных устройств, устанавливаемых в промежуточные ковши, — гашение турбулентности струи металла, попадающей из сталеразливочного ковша в промежуточный. Группа «Магнезит» имеет многолетний опыт производства и поставки потребителям металлоприемных устройств периклазового, корундового и муллитокорундового составов. Примеры их конфигурации показаны

на рис. 14. С 2013 г. данная продукция объединена под брендом РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®. Предлагаемые металлоприемные устройства позволяют снизить количество экзогенных НВ, переходящих в сталь из футеровки, за счет уменьшения износа огнеупоров приемной зоны промежуточного ковша, включая износ самого металлоприемного устройства. Одновременно увеличивается степень удаления НВ, уже содержащихся в жидкой стали на стадии начала разливки, за счет правильной организации движения потоков в промежуточном ковше. Критерием правильной организации потоков расплава в промежуточном ковше служит увеличение продолжительности пребывания каждой порции металла за счет увеличения длины пути от попадания из трубы защиты в приемную зону до истечения через стаканы-дозаторы в разливочных зонах промежуточного ковша.

Математическое и физическое моделирование позволяет прогнозировать гидродинамику расплава и тепловые поля в промежуточных ковшах с различными типами приемной зоны, позволяя в результате подбирать оптимальные условия удаления неметаллических включений для условий конкретного производства [27]. На рис. 15 показан пример реализованного специ-



**Рис. 14.** Примеры металлоприемных конструкций промежуточного ковша, поставляемых Группой «Магнезит» под брендом РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®: *a* — металлоприемник; *б* — металлоприемный колодец



**Рис. 15.** Результаты моделирования формирования потоков в промежуточном ковше с установленным металлоприемником, имеющим волнистую внутреннюю поверхность (см. рис. 14)

алистами Группы «Магнезит» моделирования формирования потоков при использовании металлоприемников РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®. Полученные результаты подтверждают эффективность гашения турбулентности струи и организации массопереноса в пространстве на границе металл – шлак.

4. Устанoвка в днище промежуточного ковша огнеупорных продувочных элементов.

Продувочные элементы могут быть как независимыми (отдельно стоящими), так и интегрированными в перегородки [28, 29] или «пороги» [30]. Существуют варианты применения кольцевых трубчатых продувочных блоков, устанавливаемых вместо гнездовых блоков стаканов-дозаторов в промежуточных ковшах [31, 32], изделий с пористой вставкой [22] или интеграция блоков подвода инертного газа в футеровку промежуточного ковша. При этом последнее техническое решение является сложным в реализации и результаты использования чувствительны к конструкции промежуточного ковша.

5. Керамические фильтры для осаждения включений.

Фильтрация расплава через керамические фильтры является одной из возможностей дополнительного повышения чистоты стали на этапе непрерывной разливки. Фильтры могут быть изготовлены на основе вспененных материалов или в виде сеток из керамических колец

[33]. Кроме того, исследователи изучают влияние на эффективность процесса фильтрации различных видов функциональных покрытий. В частности, в работе [34] на фильтры на основе вспененного корундографита наносили частицы чистого корунда и суспензии, состоящей из многостенных углеродных нанотрубок и Carbores® P. В результате был отмечен потенциал многостенных углеродных нанотрубок в качестве активатора процесса формирования слоя отложений на поверхности фильтра.

Практическое применение фильтров на основе CaO [4] показало, что установка их в перегородки промежуточного ковша является достаточно эффективным способом снижения загрязненности стали включениями на основе корунда. Так, на заводе «Wusteel» количество включений снизилось на 15 %, а в кордовой канатке ОАО «БМЗ – УКХ «БМК» [35] существенно снизилась доля корундовых включений всех размерных групп; было отмечено полное отсутствие включений размерами более 5 мкм.

6. Применение сухих торкрет-масс.

На завершающем этапе производства стальной заготовки возможно возрастание содержания водорода в связи с поступлением остаточной влаги из материала футеровки промежуточного ковша. В этой связи целесообразно применять такое техническое решение, как формирование футеровки с использованием сухих

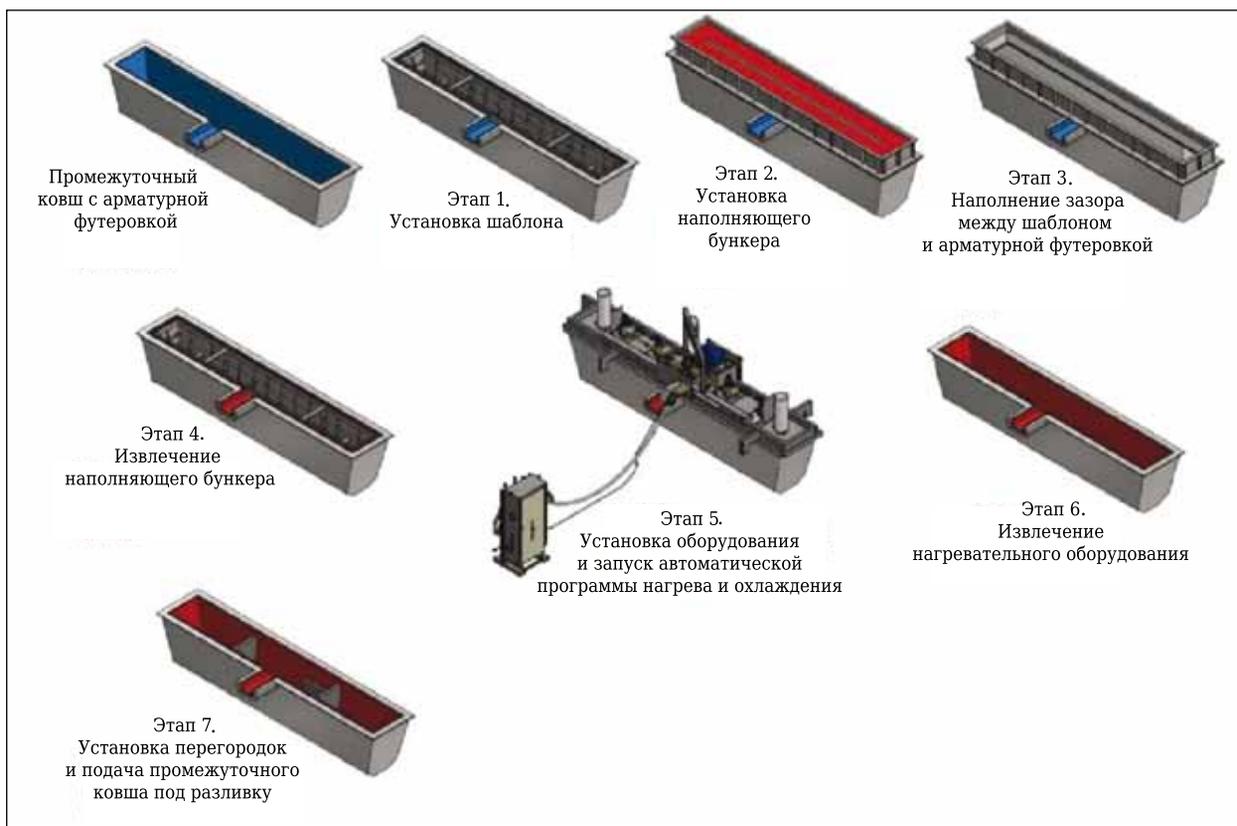
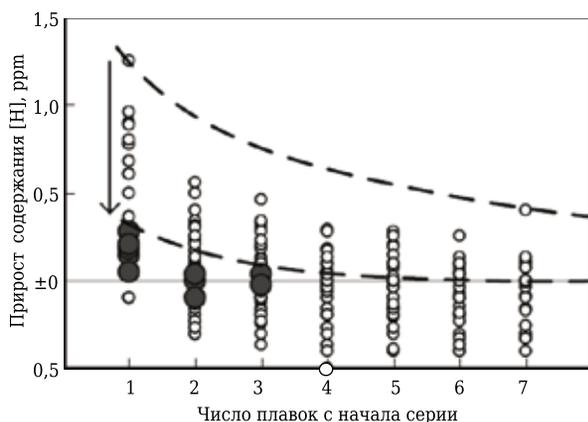
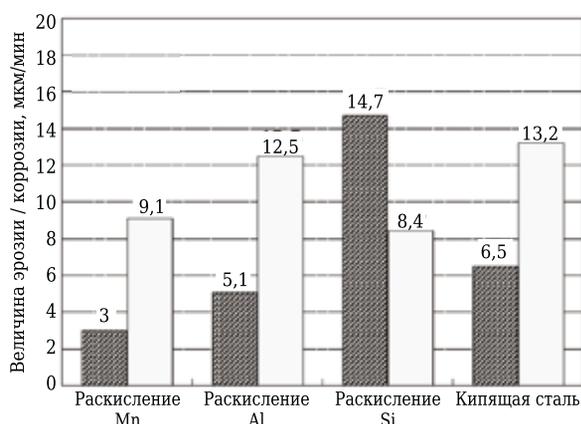


Рис. 16. Схема формирования футеровки путем спекания сухих огнеупорных масс



**Рис. 17.** Изменение содержания водорода в стали в промежуточном ковше [39]: ○ — мокрое торкретирование; ● — сухая масса



**Рис. 18.** Коррозионная стойкость изделий на основе MgO (■) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□) [8]

торкрет-масс, засыпаемых между нагреваемым шаблоном и арматурным слоем футеровки промежуточного ковша [36] или между нагретым арматурным слоем футеровки и холодным корпусом шаблона (рис. 16).

Опыт показывает значимое снижение прироста содержания водорода в стали в случае перехода на футеровку на основе сухих масс (рис. 17).

**Библиографический список**

- Иоффе, А. В.** Коррозионно-механическое разрушение насосно-компрессорных труб из углеродистых и легированных сталей при эксплуатации в средах, содержащих сероводород / А. В. Иоффе, Т. В. Тетюева, М. А. Выбойщик [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 2012. — № 10. — С. 4–9.
- Зайцев, А. И.** Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть 1 / А. И. Зайцев, А. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // *Металлург*. — 2011. — № 2. — С. 50–55.
- Zhang, L.** State of the art in evaluation and control of steel cleanliness / L. Zhang, B. G. Thomas // *ISIJ Int.* — 2003. — Vol. 43, № 3. — P. 271–291.
- Lin, Y.** Roles and progress of refractories in clean steel production / Y. Lin // *China's Refractories*. — 2011. — Vol. 20, № 2. — P. 8–15.

Одновременно с этим в случае использования мокрых торкрет-масс важно регулировать режим сушки во избежание сохранения в футеровке влаги, являющейся источником водорода в процессе разлива [37].

**7. Состав огнеупоров.**

Несмотря на значительную роль конструкции и схемы применения функциональных элементов рациональный подбор их состава и футеровки промежуточного ковша [8, 9] сохраняет свое значение в управлении процессом производства чистой стали. Так, исследования показывают [7], что химическая устойчивость периклазоуглеродистых и корундографитовых изделий к стали различных марок в условиях интенсивного массопереноса, имитирующих разлива стали, существенно различается (рис. 18), что влияет на загрязнение экзогенными включениями.

Для снижения образования неметаллических отложений в канале погружаемых стаканов и повышения чистоты стали может быть использована концепция «безуглеродных» функциональных элементов [8]. В результате при общем сохранении уровня служебных свойств изделий становится невозможным протекание реакции восстановления щелочноземельных оксидов или диоксида кремния в материале стакана с образованием газообразных продуктов, способных окислить алюминий в расплаве на границе раздела стакан – сталь.

Результаты актуальных исследований [38, 39] подтверждают влияние на зарастание погружаемых стаканов углерода и демонстрируют эффективность применения новых безуглеродных изделий.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Производство чистой стали неотъемлемо связано с огнеупорными материалами и изделиями, применяемыми на каждом этапе производства. Эффект от поступления неметаллической фазы в сталь, обусловленный различными видами износа огнеупоров, компенсируется значительной ролью функциональных элементов в управлении загрязненностью металлического расплава.

- Potschke, J.** Why is MgO–C refractory material applicable in steel metallurgy? / J. Potschke // *Refractories Worldforum*. — 2013. — № 2 (5). — P. 80–94.
- Clasen, S.** Experimental study to determine the reoxidation stability of refractory materials / S. Clasen, C. Dannert, L. Redecker [et al.] // *UNITECR 2015*. — Abstract-Number: 273.
- Sasaki, A.** Influence of molten steel on erosion resistance of MgO-Graphite material for continuous casting / A. Sasaki, S. Matsumoto, K. Morikawa, J. Yoshitomi // *UNITECR 2015*. — Abstract-Number: 324.
- Poirer, J.** A review: influence of refractories on steel quality / J. Poirer // *Metallurgical Research and Technology*. — 2015. — Vol. 112, № 410. — P. 1–20.
- Mantovani, M. C.** Interaction between molten steel and MgO-based tundish lining: a potential source of non-

- metallic inclusions / *M. C. Mantovani Jr., L. R. Moraes, E. F. Cabral* [et al.] // UNITECR 2011. — 31-E-5 — P. 199.
10. **Yan, P.** Interaction between steel and distinct gunning materials in the tundish / *P. Yan, M.-A. Van Ende, E. Zinngrebe* [et al.] // ISIJ Int. — 2014. — Vol. 54, № 11. — P. 2551–2558.
11. **Brabie, V.** Mechanism of reaction between refractory materials and aluminium deoxidized molten steel / *V. Brabie* // ISIJ Int. — 1996. — Vol. 36. — P. 109–112.
12. **Пирожкова, В. П.** Механизм образования включений магнезиальной шпинели / *В. П. Пирожкова, М. Ю. Яценко* // Сталь. — 2011. — № 3. — С. 24–27.
13. Dissolution behavior of Mg from MgO into molten steel deoxidized by Al. *A. Harada, G. Miyano, N. Maruoka* // ISIJ Int. — 2014. — Vol. 54, № 10. — P. 2230–2238.
14. **Buhr, A.** Steel industry in Germany — trends clean steel technology and refractory engineering / *A. Buhr, R. Bruckhaussen, R. Fahndrich* // Refractories Worldforum. — 2016. — № 1 (8). — P. 57–63.
15. **Yan, P.** Interaction between steel and distinct gunning materials in the tundish / *P. Yan, M.-A. Van Ende, E. Zinngrebe* [et al.] // ISIJ Int. — 2014. — Vol. 54, № 11. — P. 2551–2558.
16. **Hojo, M.** Oxide inclusion control in ladle and tundish for producing clean stainless steel / *M. Hojo, R. Nakao, T. Umezaki* [et al.] // ISIJ Int. — 1996. — Vol. 30. — P. 128–131.
17. **Tomas, M.** Feuerfestlösungen zur Verbesserung des Stahlreinheitsgrades / *M. Tomas, M. Kirschen, J. Rotsch* [et al.] // Stahl und Eisen. — 2012. — № 8. — S. 3–45.
18. **Zhang, L.** Inclusion Investigation during clean steel production at baosteel: ISS Tech 2003. Indianapolis, IN, USA, 27–30 апреля 2003 г. / *L. Zhang, B. G. Thomas* [et al.] // ISS-AIME, Warrendale, PA, 2003. — P. 141–156.
19. **Казаков, А. А.** Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвертерной стали / *А. А. Казаков, П. В. Ковалев, С. В. Рябошук* [и др.] // Черные металлы. — 2014. — № 4. — С. 43–48.
20. **Божесков, А. Н.** Применение стаканов-дозаторов с продувкой аргоном для повышения уровня разливаемости сталей / *А. Н. Божесков, В. В. Казаков, А. А. Коростелев* [и др.] // Сталь. — 2015. — № 7. — С. 13–16.
21. **Yanwen, Y.** The influence of submerged entry nozzle and upper nozzle design on the flow character for the slab quality / *Y. Yanwen, Z. Yuxi, Z. Zhiming* // UNITECR 2015. — Abstract-Number: 183.
22. **Tassot, P.** Ways of improving steel quality in the tundish / *P. Tassot, N. Reichert* // Revue de Métallurgie. — 2010. — № 107. — P. 179–185.
23. **Hippenstiel, F.** Development of a gas-tight slide gate to reduce re-oxidation during steel casting / *F. Hippenstiel, R. Hellermann, N. Hofmann* [et al.] // 2nd ESTAD, 2015. — P. 615.
24. **Хеллерман, Р.** Герметичная шибберная система для снижения уровня поглощения кислорода при разливке стали / *Р. Хеллерман, Ф. Хиппенштиль, Н. Хофман* [и др.] // Черные металлы. — 2017. — № 1. — С. 29–32.
25. **Гущин, В. Н.** Технические решения по управлению потоками расплава в промежуточных ковшах МНЛЗ / *В. Н. Гущин, В. А. Ульянов, В. А. Васильев* // Металлург. — 2010. — № 9. — С. 45–47.
26. **Куклев, А. В.** Оптимизация гидродинамических характеристик промежуточного ковша УНРС с целью удаления экзогенных неметаллических включений / *А. В. Куклев, В. В. Туняков, Ю. М. Айзин* [и др.] // Металлург. — 2004. — № 4. — С. 47–49.
27. **Mangin, L.** Improvement of inclusions cleanliness by control of tundish steel flow-experimental and numerical approaches / *L. Mangin, A. Carré, F. Ruby-Meyer* [et al.] // 2nd ESTAD, 2015. — P. 350.
28. **Вдовин, К. Н.** Разработка рафинирующих устройств модернизируемых промежуточных ковшей МНЛЗ / *К. Н. Вдовин* // Механическое оборудование металлургических заводов. — 2015. — № 1 (4). — С. 42–46.
29. **Ушаков, С. Н.** Технологические решения по управлению потоками металла в промежуточных ковшах МНЛЗ / *С. Н. Ушаков, О. А. Марочкин, К. Н. Вдовин* // Металлург. — 2010. — № 9. — С. 45–47.
30. **Найдек, В. Л.** Эффективные технические решения в современных технологиях рафинирования стали от неметаллических включений в промковшах МНЛЗ [Электронный ресурс] / *В. Л. Найдек, А. В. Ноговицин, Е. Ф. Дюк* [и др.] — 50 лет непрерывной разливке стали на Украине. — Донецк: [б.и.], 2010. — Режим доступа: <http://uas.su/conferences/2010/50letmnlz.php>, свободный.
31. **Смирнов, А. Н.** Рафинирование стали в промежуточном ковше слябовой МНЛЗ при продувке аргоном через кольцевую пористую фурму / *А. Н. Смирнов, В. Г. Ефимова, А. В. Кравченко* [и др.] // Сталь. — 2013. — № 12. — С. 14–20.
32. **Смирнов, А. Н.** Рафинирование стали в шестиручьевом промежуточном ковше блюмовой МНЛЗ / *А. Н. Смирнов, В. Г. Ефимова, А. В. Кравченко* [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2015. — № 12. — С. 46–53.
33. **Uemura, K.** Filtration Mechanism of Non-metallic Inclusions in Steel by Ceramic Loop Filter / *K. Uemura, M. Takahashi, S. Koyama, M. Nitta* // ISIJ Int. — 1992. — Vol. 32, № 1. — P. 150–156.
34. **Schmidt, A.** Experimental evaluation of the kinetics of inclusion deposition from steel melt on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C filters with functional coatings / *A. Schmidt, E. Storti, S. Dudczig, C. G. Aneziris* // 59th International Colloquium on Refractories. — 2016. — P. 218–220.
35. **Красюк, О. П.** О влиянии периклазовых перегородок с кальциевыми фильтрами в промежуточном ковше на распределение неметаллических включений в кордовой катанке / *О. П. Красюк, И. А. Бондаренко, А. Н. Чичко* // Литье и металлургия. — 2009. — № 2 (51). — С. 159–163.
36. **Takashima, S.** Application of a dry coating technique for CC tundish / *S. Takashima, Y. Kubo, M. Ootsuka, H. Yamazoe* // UNITECR 2015. — Abstract-Number: 207.
37. **Бойченко, С. Б.** Причины повышения содержания водорода в флокочувствительных сталях после их вакуумирования перед непрерывной разливкой / *С. Б. Бойченко, Ю. С. Пройдак, А. Н. Стоянов* // Бюл. Черная металлургия. — 2012. — № 5. — С. 44–46.
38. **Nascimento, Altamar D. D.** High durability carbon-free liner submerged entry nozzle / *Altamar D. D. Nascimento, Jose C. D. Pontes Jr., Gabriel H. Pigatti* [et al.] // UNITECR 2015. — Abstract-Number: 243.
39. **Nitzl, G.** High performance refractory developments for continuous casting of quality steels / *G. Nitzl, G. Krumpel, C. Eglsaeer* // UNITECR 2015. — Abstract-Number: 345. ■

Получено 18.04.17

© Л. М. Аксельрод, И. В. Кушнерев,  
С. В. Сухарев, А. В. Заболотский, 2017 г.

УДК 666.762.2(091)

## ПОЛУВЕКОВАЯ ЭПОХА РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ. Часть 3\*<sup>1</sup>

Акцентирована важная роль фактора объемной концентрации исходных ВКВС на технологию и свойства конечных материалов. С учетом экспериментальных данных и 30-летнего опыта разработки и совершенствования кварцевых огнеупоров сформулированы предложения по улучшению существующей технологии изготовления заготовок обтекателей ракет из кварцевой керамики. Показана эффективность применения суспензий плавленного кварца и кварцевого песка в качестве компонента высокоглиноземистых ВКВС и материалов на их основе. С использованием композиционных ВКВС данного состава осуществляется многотоннажное промышленное производство формованных и неформованных огнеупоров.

**Ключевые слова:** кварцевая керамика, кварцевые огнеупоры, обтекатели ракет, ВКВС, плавленный кварц, объемное твердо-жидкое отношение (ОТЖ), высокоглиноземистые ВКВС, керамобетоны.

### О ВОЗМОЖНЫХ НАПРАВЛЕНИЯХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБТЕКАТЕЛЕЙ

В результате статистического анализа производства заготовок обтекателей за длительный период отмечено, что доля забракованных изделий на стадии формования и обжига составляет около 60 % [64], что примерно в 30–40 раз выше, чем в аналогичном производстве крупногабаритных кварцевых огнеупоров на ПДЗ, производимых по лицензии ООО «Керамбет-Огнеупор» [5, 26]. Из анализа особенностей производства сталеразливочных огнеупоров и обтекателей [5, 6] следует, что к последним предъявляются значительно более сложные требования. Однако несмотря на это, с учетом имеющихся экспериментальных данных, а также 30-летнего опыта разработки и кардинального совершенствования многотоннажного производства кварцевых огнеупоров, представляется вполне реальной задача усовершенствования существующей технологии изготовления заготовок обтекателей из кварцевой керамики до уровня, позволяющего многократно уменьшить издержки их производства. Речь идет прежде всего о получении и применении в этом производстве суспензий кварцевого стекла с тем же уровнем их исходной плотности, что и в производстве кварцевых огнеупоров — 1,90–1,92 г/см<sup>3</sup> [23, с. 63]. Такие

показатели плотности соответствуют объемной концентрации суспензии ВКВС плавленного кварца в интервале  $C_v = 0,75 \div 0,77$ , или влажности 11,5–13 %. Если ВКВС плавленного кварца с такими параметрами получают в промышленных условиях с одностадийной загрузкой материала, то с использованием двухстадийной загрузки в аналогичные мельницы плотность ВКВС была повышена до 1,98–2,0 г/см<sup>3</sup>, что соответствует  $C_v = 0,82 \div 0,83$ , или влажности 8–9 % [5, с. 296; 65].

При этом следует отметить, что в технологии кварцевой керамики (чистое исходное сырье и «чистая» технология) решать задачу получения ВКВС с указанной плотностью значительно проще, чем в производстве кварцевых огнеупоров [52, 53]. Ведь в последнем случае применяется сырье с большим количеством примесей, содержание которых в производственном процессе многократно возрастает. Загрязнение материала связано с тем, что дробление плавленного кварца осуществляется в металлических агрегатах, а мокрый помол сопровождается намолом до 2 % высокоглиноземистых мелющих тел и футеровки, содержащих щелочные оксиды [5]. Кроме того, для получения ВКВС при этом используется обычная водопроводная вода с нестабильным значением pH, а не дистиллированная, как в производстве технической кварцевой керамики. Сочетание всех этих отличительных особенностей приводит к ощутимому усложнению технологического процесса, что отсутствует в «чистой» технологии кварцевой керамики.

В результате исследований ВКВС кварцевого стекла и других оксидных и силикатных материалов [16–20] было установлено, что свойства суспензий, а также вяжущих на их основе резко изменяются при приближении их объемной концентрации  $C_v$  к критической  $C_{v,cr}$  [5]. Еще 30 лет

\*<sup>1</sup> Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2017 г., часть 2 — в № 5 за 2017 г.

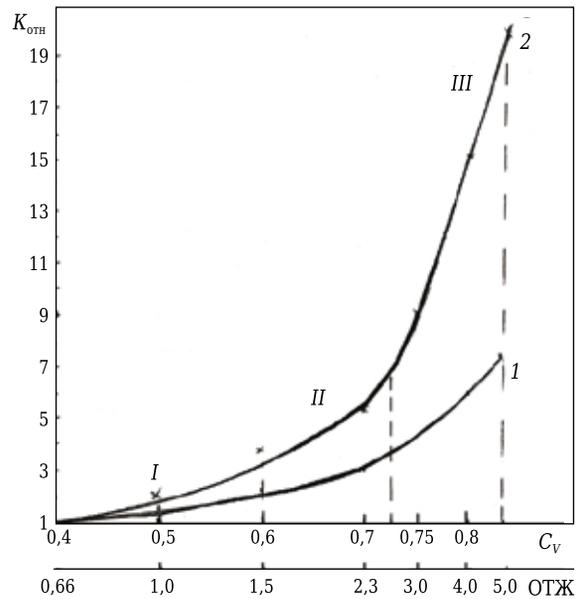


Ю. Е. Пивинский  
E-mail: pivinskiy@mail.ru

назад было показано [66], что при анализе этой закономерности более информативным критерием является не  $C_v$ , а показатель объемного твердо-жидкого отношения (ОТЖ). Исходя из объемных долей твердой ( $C_v$ ) и жидкой ( $C_w$ ) фаз в системе ОТЖ определяется их твердо-жидким соотношением, т. е.  $ОТЖ = C_v / C_w$ . При этом на основе сопоставления данных по ВКВС кварцевого стекла с исходными значениями  $C_v$  0,60 и 0,75 (т. е. с ОТЖ 1,5 и 3,0 соответственно) было показано, что двойное увеличение ОТЖ сопровождается примерно двойным ростом температуры при мокром помоле и двойным уменьшением пористости отливки, полученной шликерным литьем. Несомненно, что закономерности, зависящие от значений ОТЖ, обусловлены несколькими различными факторами, в том числе определяемыми «упаковочной» способностью ВКВС при структурообразовании, а также межфазными взаимодействиями в процессе получения и стабилизации ВКВС.

Экспериментально доказано, что ВКВС, характеризующиеся повышенным значением ОТЖ, при прочих равных условиях отличаются и большим содержанием наночастиц, значительно влияющих на их реотехнологические свойства [5, 18]. Известно, что содержание в дисперсионной среде суспензий растворенного плавленного кварца или другого вида кремнезема в процессе мокрого помола определяется  $C_v$  в суспензии [66]. Это обусловлено тем, что масса растворенного вещества в системе является функцией показателя удельной поверхности раздела фаз твердое – жидкое [18]. При этом условии концентрация растворенного  $SiO_2$  в дисперсионной среде суспензий (в г/л жидкого) будет являться функцией показателя  $C_v$  или ОТЖ, как это следует из кривой 1 на рис. 1. По сравнению с суспензией, характеризующейся минимальной из показанных на рис. 1 концентраций ( $C_v = 0,4$ , ОТЖ = 0,66), содержание растворенного  $SiO_2$  в ВКВС ( $C_v > 0,72$ ) многократно возрастает. Реальная разница в показателях растворимости оказывается существенно большей ввиду того, что по мере роста  $C_v$  суспензий существенно повышается температура мокрого помола [4, 5]. Так, если эта температура при  $C_v = 0,40 \div 0,50$  (ОТЖ = 0,6 ÷ 1,0) составляет 25–30 °С, то при достижении  $C_v = 0,75 \div 0,80$  (ОТЖ = 3 ÷ 5) при определенных условиях температура повышается до 90–95 °С.

С учетом имеющихся в литературе данных [5] по влиянию температуры на растворимость аморфного кремнезема и реальных значений температуры в процессе мокрого помола в зависимости от концентрации суспензий на рис. 1 (кривая 2) показана оценка относительной растворимости  $SiO_2$  и для этого случая. Из рис. 1 следует, что даже при обычных для ВКВС кварцевого стекла значениях  $C_v = 0,75 \div 0,77$  (ОТЖ = 3,0 ÷ 3,4, плотность  $\rho_d = 1,92$  г/см<sup>3</sup>) относитель-



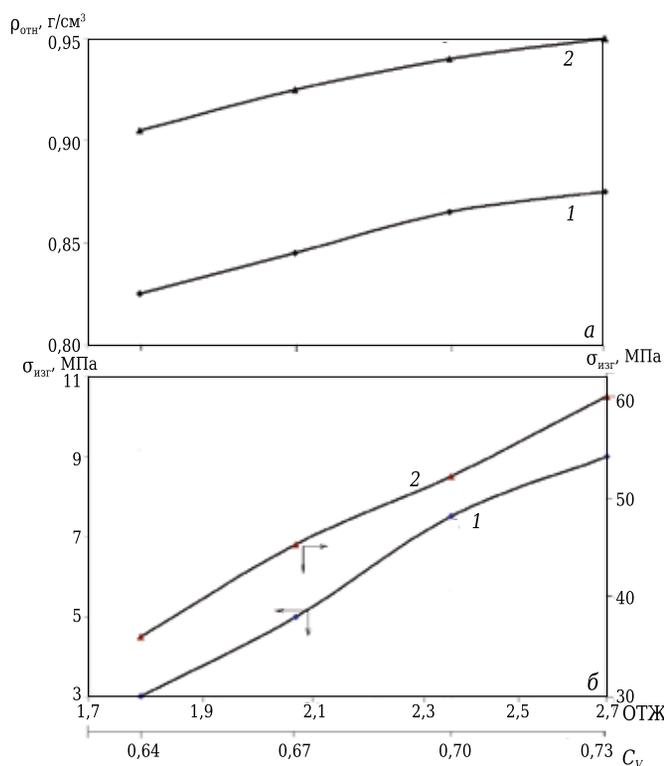
**Рис. 1.** Влияние  $C_v$  или ОТЖ суспензий плавленного кварца на относительную концентрацию растворенного кремнезема  $K_{отн}$  в их дисперсионной среде: 1 — без учета фактора температуры суспензии при помоле; 2 — с учетом последнего; I — область суспензий низкой концентрации; II — средней; III — ВКВС

ный показатель растворимости по отношению к малоконцентрированным суспензиям повышается в 9–12 раз. Фактор растворимости, а также наработка в процессе мокрого помола частиц коллоидной дисперсности исключительно влияют на реотехнологические свойства ВКВС. Это обусловлено тем, что в процессе мокрого помола кварцевого стекла за счет механохимического взаимодействия твердой и жидкой фаз образуется кремниевая кислота. Благодаря этому достигается максимальное разжижение ВКВС за счет снижения pH системы в интервале от 7,0 до 4,0–5,0 [5, с. 282]. Кроме того, наличие оптимального содержания наночастиц существенно влияет и на вяжущие свойства ВКВС, определяемые, в частности, пределом прочности высушенных отливок при изгибе  $\sigma_{изг}$ . Показано [66], что для ВКВС плавленного кварца с  $C_v$  0,77 и 0,67 (ОТЖ 3,35 и 2,8 соответственно), а также сопоставимыми значениями медианного диаметра частиц концентрация коллоидного компонента составляла 4,95 и 17,3 г/л дисперсионной среды. Вследствие этого  $\sigma_{изг}$  отливок на основе ВКВС с ОТЖ 3,35 и 2,80 составил 5,0 и 1,8 МПа соответственно. Максимальные значения ОТЖ (от 5 до 6) достигнуты при изучении формовочных систем для центробежного формования кварцевых сталеразливочных огнеупоров [5, 6]. Это позволяет получать полуфабрикат с относительно равномерным зерновым составом по сечению.

Исходя из изложенного, экспериментально показано [5, 16–19, 66], что в процессе мокрого помола и стабилизации ВКВС на основе  $SiO_2$

вследствие механохимического взаимодействия в условиях повышенных температуры и ОТЖ дисперсионная среда суспензий превращается в достаточно концентрированную коллоидную систему как своеобразный аналог кремнезоля. При этом можно предположить, что значительное влияние эффекта повышенного показателя ОТЖ можно объяснить специфическим проявлением известного в химии закона действующих масс [5, 66]. Объективность рассмотренного характера влияния показателя ОТЖ на свойства суспензий и материалов на их основе следует также из анализа исследований индийских ученых [67]. Они изучали влияние  $C_V$  суспензий высокочистого плавленного кварца (99,9 %  $\text{SiO}_2$ ) на кремнезольной связке (colloidalsilicabinder) на показатели относительной плотности и прочности после их как сушки, так и обжига при 1200 °С с выдержкой 2 ч. Показано, что при увеличении  $C_V$  исходной суспензии от 0,64 до 0,73, что соответствует росту ОТЖ от 1,77 до 2,7, относительная плотность материала после сушки  $\rho_{\text{отн}}$  увеличивалась от 0,82 до 0,875, а после обжига от 0,905 до 0,95. Аналогичные показатели  $\sigma_{\text{изг}}$  повысились от 3 до 9 МПа у исходных образцов после сушки и от 36 до 60 МПа после обжига.

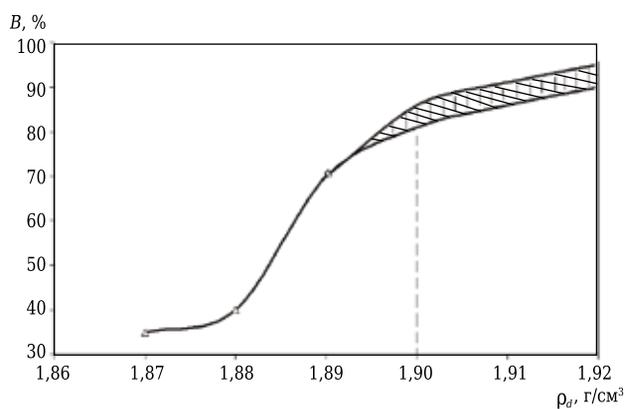
В отличие от приведенных в работе [67] графиков, показывающих зависимости  $\rho_{\text{отн}}$  и  $\sigma_{\text{изг}}$  от  $C_V$  исходных суспензий, на рис. 2 показаны аналогичные зависимости от ОТЖ исходных суспензий. Из рис. 2 следует, что зависимость как  $\rho_{\text{отн}}$ ,



**Рис. 2.** Влияние ОТЖ исходных суспензий кварцевого стекла на кремнезольной связке на  $\rho_{\text{отн}}$  (а) и  $\sigma_{\text{изг}}$  (б) образцов после сушки (1) и обжига при 1200 °С (2)

так и  $\sigma_{\text{изг}}$  исходных образцов (кривые 1) в интервале ОТЖ от 1,77 до 2,33, что соответствует  $C_V$  от 0,64 до 0,70, является прямолинейной. Прямолинейная зависимость  $\sigma_{\text{изг}}$  для кривой 2 отмечается в интервале ОТЖ = 2,03÷2,70 ( $C_V = 0,67\div 0,73$ ). По данным [67], объемная усадка при спекании образцов уменьшается от 7,3 до 4,3 % при увеличении  $C_V$  от 0,64 до 0,73. Подобный или прямолинейный характер зависимости различных показателей ВКВС нескольких составов от ОТЖ исходных суспензий был отмечен и ранее [65].

В соответствии с рассмотренными закономерностями наше предложение о повышении плотности ВКВС в производстве обтекателей от 1,87 до 1,90–1,92 г/см<sup>3</sup> (повышение  $C_V$  от 0,72 до 0,77) позволит повысить ОТЖ примерно на 30 %, что будет сопровождаться не только ростом исходной плотности отливок, но и уменьшением усадки материала при обжиге, требуемой для достижения заданной прочности. Правомочность или объективность нашего предложения о возможности существенного улучшения технико-экономических показателей производства заготовок обтекателей за счет повышения концентрации ВКВС подтверждается и статистическими данными [64]. Так, из табл. 1, приведенной в статье [64], следует, что выход годных изделий в случае применения суспензий плотностью 1,87, 1,88 и 1,89 г/см<sup>3</sup> составляет 34,4, 40,4 и 70 % соответственно; т. е. увеличение плотности суспензий от 1,87 до 1,89 г/см<sup>3</sup> позволяет увеличить выход годных заготовок обтекателей в 2 раза. Согласно табл. 13 той же статьи [64] для сопоставимых по дисперсности и значениям pH суспензий с исходной плотностью 1,88 и 1,89 г/см<sup>3</sup> количество забракованных изделий составило 45 и 30 % соответственно, т. е. и в этом случае отмечается разница в 1,5 раза. Из рис. 3, построенного на основе табличных данных [64], следует, что в интервале повышения  $\rho_d$  от 1,87



**Рис. 3.** Влияние исходной плотности суспензий  $\rho_d$  кварцевого стекла на выход  $B$  годных заготовок обтекателей, полученных на их основе: область от 1,87 до 1,89 г/см<sup>3</sup> — по данным [64]; заштрихованная область  $\rho_d = 1,89\div 1,92$  г/см<sup>3</sup> — экстраполированная зависимость выхода годных заготовок

до  $1,89 \text{ г/см}^3$   $V$  резко возрастает. Как показано заштрихованной областью, ориентировочные показатели выхода годных изделий при использовании исходных суспензий кварцевого стекла плотностью  $1,90\text{--}1,92 \text{ г/см}^3$  могут быть повышены до 80–90 %.

Следует отметить, что достижение повышенного уровня плотности ВКВС плавленного кварца в технологии огнеупоров с одновременным уменьшением продолжительности мокрого помола в значительной степени было реализовано за счет введения в состав исходной загрузки 10–12 % высокодисперсного плавленного кварца в виде слива после центробежного формования [5, 18, 58]. Применительно к процессу мокрого помола в производстве обтекателей аналогичный эффект по достижению повышенной плотности исходных суспензий может быть достигнут введением в состав загрузки 10–15 % готовой суспензии кварцевого стекла (возможно, из предшествующего помола). В этом случае материал введенной «затравочной» суспензии в результате повторного помола, как правило, измельчается до частиц 5–10 мкм при преобладании (до 50–70 %) фракции 2–3 мкм. По аналогии с эффектом, достигнутым в технологии кварцевых огнеупоров за счет существенного увеличения содержания в суспензии тонких (<5 мкм) частиц (до 25–30 %), вполне можно повысить содержание и частиц крупнее 63 мкм (до 8–10 %), что в данном случае не уменьшит их седиментационную устойчивость [5].

Известно [4, с. 112], что суспензии кварцевого стекла при плотности  $1,91 \text{ г/см}^3$  и выше являются полностью седиментационно устойчивыми. Судя по имеющимся данным [5, с. 600], обычно применяемые в производстве обтекателей суспензии кварцевого стекла характеризуются средними показателями полидисперсности  $K_p$ . Частицы их твердой фазы характеризуются  $K_p = K_{80}/K_{20}$  на уровне 8–9, тогда как для ВКВС плавленного кварца в производстве огнеупоров  $K_p = 12\text{--}17$ . Отсюда следует, что процесс помола кварцевого стекла при пониженной влажности с введением «затравочного» шликера позволяет повысить полидисперсность твердой фазы. Очевидно, что получение суспензий из кварцевого стекла с большей плотностью несколько усложняется и требует более жесткого контроля процесса. Однако в области технологий с применением ВКВС справедливо правило «все сложности, связанные с получением ВКВС повышенной плотности, с избытком компенсируются на последующих стадиях производства» [5, 18].

Благодаря как повышенной концентрации суспензий при мокром помолу, так и увеличению полидисперсности частиц твердой фазы пористость полуфабриката при реализации рассмотренных предложений, по всей видимости, может быть понижена до 10–11 % (против 12–13 %

для суспензий исходной плотностью  $1,87\text{--}1,88 \text{ г/см}^3$ ) [5]. Исключительная важность этого эффекта определяется следующим. Ранее [4, с. 202] было показано влияние исходной пористости отливок кварцевой керамики на удельный прирост прочности (отношение  $\sigma_{изг}$  к показателю усадки) или уменьшение пористости при обжиге. Согласно [4, с. 107] для отливки исходной пористостью 11 % при усадке 1 % значение  $\sigma_{изг}$  достигает 60 МПа, а исходной пористостью 13,5 % 32 МПа. Влияние исходной пористости образцов на основе ВКВС плавленного кварца и высокоглиноземистого состава на рост их прочности в зависимости от усадки (или уменьшения пористости) детально изучен [68–70]. Показано [15], что при прочих равных условиях пониженная пористость исходного полуфабриката является фактором, интенсифицирующим процесс спекания. Как первый эффект (повышенный удельный прирост прочности), так и второй (активация спекания) обусловлены тем, что при уменьшении исходной пористости (при одной и той же дисперсности) увеличивается доля межчастичных контактов, уменьшается средняя величина пор, а следовательно, возрастает кривизна поверхности, ограничивающей поры. Все это приводит к повышению отрицательного капиллярного давления и тем самым ускоряет процесс спекания [5, 15, 16].

Имеются веские основания предположить, что вследствие всего изложенного имеется реальная возможность достижения требуемых характеристик материала заготовок обтекателей (пористость <10 %,  $\sigma_{изг} > 40$  МПа) при более низких (на 20–30 °С) температурах обжига и пониженной усадке. Эти факторы являются весьма значительными ввиду того, что понижение температуры обжига или продолжительности изотермической выдержки решает проблему отмеченных [64] случаев кристобалитизации, а пониженная усадка приведет к существенному уменьшению деформации изделий в обжиге. За счет этого могут быть снижены припуски по размерам, что значительно уменьшит расход на механическую обработку обтекателей.

Отмечено [30], что для ОНПП «Технология» «задачей на ближайшее время является перевод производства обтекателей из кварцевой керамики на дешевое сырье с использованием обычных стекольных песков» (по всей вероятности, авторы имели в виду плавленный кварц на основе стекольных песков). Следует отметить, что подобная работа с такой же целью в ОНПП «Технология» проводилась нами еще в 1970–1971 гг., а основные результаты опубликованы в разделе «Взаимосвязь спекания и кристаллизации» книги [4, с. 162]. Из предшествующих данных как отечественных авторов, так и зарубежных известно, что вследствие снижения температуры кристобалитизации

прочность керамики, полученной из непрозрачного кварцевого стекла, уменьшалась при достижении пористости в пределах 10–25 %. Нами были проведены опыты с применением в качестве исходного материала кварцевого бруса для стекловаренных печей. На его основе после дробления была отделена периферийная часть (корка), содержащая около 20 % кристаллита и 5 % кварца, и основная (без кристаллических включений). Методом одностадийного мокрого помола на основе этих материалов в ОНПП «Технология» были получены концентрированные суспензии с сопоставимыми характеристиками. При этом пористость отливок составляла 12,5–13,0 %. У образцов на основе суспензии плавленного кварца без кристаллических включений при температуре обжига  $T_{обж}$  1200 °С при пористости 6 %  $\sigma_{изг}$  достигал 60 МПа. При повышении  $T_{обж}$  до 1250 °С пористость снижалась до 2 %, при 1350 °С до 0. При этом  $\sigma_{изг}$  был стабильным (60 МПа) [4, рис. 8]. У образцов на основе материала с кристаллическими включениями даже при максимальных  $T_{обж}$  пористость не была ниже 7 %, а максимальный  $\sigma_{изг}$  составлял 50 МПа. Таким образом, применение непрозрачного кварцевого стекла (плавленного кварца) вполне возможно для изготовления обтекателей ракет.

Среди всех известных способов получения плавленного кварца [5, с. 84–96] неоспоримым преимуществом по его качеству обладает метод получения плавленного кварца в плазменных реакторах, который в промышленном варианте еще в 1990-е годы освоен на ПДЗ. В случае применения «чистой» технологии этот плавленный кварц вполне можно рекомендовать ОНПП «Технология» для изготовления обтекателей.

### **СУСПЕНЗИИ ПЛАВЛЕННОГО КВАРЦА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Основные сведения по разработке, производству и службе различных видов формованных и неформованных огнеупоров, производимых на ПДЗ (ОАО «Динур») по технологиям ВКВС согласно лицензионному соглашению с фирмой НВФ «Керамбет-Огнеупор», приведены в публикациях [17–20, 24–26]. При этом максимальные объемы производства достигнуты преимущественно для высокоглиноземистых керамобетонов в системах  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  [17, 25, 26, 55, 58]. Как по массе (тоннажу), так и по стоимости товарной продукции производство этих материалов многократно выше, чем кварцевых огнеупоров. С учетом специфики технологии и областей применения эти огнеупоры можно классифицировать на несколько групп:

1. Огнеупорные массы для изготовления и ремонта монолитной футеровки (виброналивные и пластифицированные набивные массы для желобов доменных печей и других тепловых агрегатов), торкрет-массы для ремонта.

2. Виброформируемые крупногабаритные фасонные огнеупоры — гнездовые блоки промежуточных и сталеразливочных ковшей, горелочные камни, перегородки, «бойные» плиты промежуточных ковшей и др.

3. Прессованные огнеупоры на основе ВКВС и различных огнеупорных заполнителей. Наиболее распространенными являются огнеупоры марок МКТП-85, МКБУ-80 и другие, применяемые для футеровки тепловых агрегатов, в том числе сталеразливочных ковшей и миксеровозов.

При этом общей для всех рассматриваемых групп материалов является та особенность, что их матричная или вяжущая система изготавливается на основе высокоглиноземистых ВКВС. Для получения ВКВС в качестве основного компонента применяется обожженный китайский боксит с повышенным (до 87–90 %) содержанием  $Al_2O_3$  [71, 72]. Однако вплоть до наших работ было известно, что из-за значительных примесей огнеупорные изделия или бетоны на основе китайских бокситов характеризуются низкой температурой деформации под нагрузкой ( $T_d = 1370 \div 1440$  °С) [71]. Поэтому и цена этих бокситов на мировом рынке в 1990-е годы не превышала 100 долл. США за тонну, что примерно в 5–6 раз ниже, чем у более чистого андалузита (50–60 %  $Al_2O_3$ , 38–39 %  $SiO_2$ ) с  $T_d = 1540 \div 1650$  °С [71].

С учетом изложенного сущность поставленной нами задачи состояла в том, чтобы с использованием относительно дешевого сырья (бокситов) получить материалы с улучшенными термомеханическими, а соответственно, и эксплуатационными характеристиками. В частности, была предпринята попытка получить из бокситов огнеупоры с  $T_d$ , аналогичной  $T_d$  огнеупоров из чистого или дорогого высокоглиноземистого сырья (андалузита, муллита, муллитокорунда). В соответствии с этим замыслом еще во второй половине 90-х годов прошлого века нами было предложено [17, 18, 20, 24–26] новое технологическое решение, позволившее применительно к производству всех высокоглиноземистых керамобетонов с использованием бокситов решить довольно амбициозную задачу — на основе дешевого сырья получить высококачественные материалы.

Сущность решения задачи состояла в том, что при получении высокоглиноземистых ВКВС в их состав в качестве дополнительного компонента вводили 10–12 мас. % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). При этом при мокром помоле ВКВС в состав мелющей загрузки вводили ВДКС или в виде «слива» — отхода производства кварцевых огнеупоров центробежного

формования [5], или в виде предварительно полученной высокодисперсной ( $d_{\max} = 30\div 40$  мкм) суспензии плавленного кварца. С учетом эффекта селективного измельчения [73] в конечной суспензии подобного состава размер частиц плавленного кварца составляет 2–3 мкм, а значительная их доля (до 5–10 %) находится нанодисперсном состоянии. Учитывая, что мокрый помол ВКВС боксита и ВДКС осуществляется в щелочной области pH, возрастает и доля растворимого кремнезема, как наиболее активного в отношении проявления вяжущих свойств суспензий нанохимического компонента.

Уже в начальной стадии разработки и реализации этой идеи была обнаружена важная технологическая особенность этого процесса. В отличие от помола с постадийной (и поэтому технологически весьма неудобной) загрузкой, применявшейся при помоле ВКВС на основе боксита [72], в случае введения ВДКС последние получили при одностадийной загрузке, значительно сократив при этом продолжительность мокрого помола [73]. Кроме положительного «технологического» эффекта не менее важным оказался и обнаруженный [73] коллоидно-химический. Оказалось, что ВКВС боксита, полученные совместным мокрым помолом с ВДКС, по своим реотехнологическим характеристикам кардинально отличаются от ВКВС боксита [72]. Благодаря эффекту гетеростабилизации [18] ВКВС композиционного состава характеризуются меньшей вязкостью, значительно большей устойчивостью к старению (загустеванию), существенно меньшей пористостью отливки и большей их прочностью. Характерно, что оба положительных фактора (как «технологический», так и коллоидно-химический) были обнаружены не только на ВКВС боксита с различным содержанием  $Al_2O_3$ , но и на ВКВС муллита, высокоглиноземистого шамота, плавленного корундомуллита, корунда, а также ВКВС композиционного состава: боксит – корунд, боксит – плавленный бокситокорунд, плавленный бокситокорунд и др. [74–78].

Наряду с отмеченными преимуществами, обусловленными введением ВДКС в ВКВС, была достигнута и основная цель идеи — улучшение термомеханических характеристик керамобетонов. И достигнут этот эффект благодаря следующему. В процессе обжига изделий или высокотемпературной службы неформованных огнеупоров при достижении температуры 1200–1250 °С в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс муллитообразования, сопровождающийся ростом объема. Благодаря этому компенсируются наблюдаемые при этих температурах усадочные эффекты. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния) приме-

нение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить  $T_d$  керамобетонов до 1600–1680 °С, т. е. до значений, характерных для огнеупоров муллитового и муллитокорундового составов, полученных с использованием чистых и дорогих материалов [18, 26, 27, 58].

Благодаря разработкам ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) была реализована технология высокоэффективных высокоглиноземистых материалов, как формованных, так и неформованных [17, 18, 20, 26]. При этом кроме известных процессов виброформования впервые были разработаны новые методы формования и укладки керамобетонов — статическое прессование и виброформование (набивка), торкретирование. В отличие от новых зарубежных бетонов, для производства которых нужны все более чистые и дорогие синтетические материалы [79], в технологии керамобетонов проблема повышения стойкости огнеупоров решена с применением традиционных и относительно дешевых сырьевых материалов. Последнее достигается спецификой технологии, позволяющей получать огнеупоры с повышенной плотностью и тонкокапиллярной структурой, непроницаемой для расплавов.

Еще во второй половине 70-х годов прошлого века по аналогии с ВКВС плавленного кварца была разработана технология, получены и изучены образцы на основе ВКВС чистых (99 %  $SiO_2$ ) кварцевых песков [80, 81]. В дальнейшем были проведены исследования по возможности применения этих ВКВС в различных сферах силикатного материаловедения [16–20, 59], включая строительные материалы [59, 82, 83].

В частности, по аналогии с эффектом использования ВДКС [84, 85] в технологии высокоглиноземистых керамобетонов исследована возможность применения для аналогичной цели добавки ВКВС кварцевого песка. Установлено, что у образцов керамобетона, содержащих 70 % бокситового заполнителя и 30 % ВКВС композиционного состава (85 % боксита и 15 % ВКВС кварцевого песка), после обжига при 1400 °С показатель теплового расширения при 800 °С составлял 0,38 %. При этом на кривой отсутствовал участок аномального расширения, свидетельствующий о наличии в материале кварца и кристобалита. Это свидетельствует о том, что в процессе обжига при 1400 °С присутствующий в матричной системе высокодисперсный кварц взаимодействует с  $Al_2O_3$  боксита, что сопровождается образованием муллита с относительно низким и стабильным значением теплового расширения. Установлено также, что термомеханические свойства материалов оказались сопоставимыми со свойствами составов с добавками ВДКС [84, 85]. Все это указывает на то, что в определенных условиях применительно к технологии высокоглиноземистых керамобетонов

могут оказаться эффективными и добавки ВКВС кварцевого песка.

## **ОБЩЕЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработка технологии кварцевой керамики применительно к материалам ракетно-космической техники, а в последующем и кварцевых сталеразливочных огнеупоров — уникальный пример создания и широкого практического применения наукоемких отечественных технологий в области неорганического материаловедения. В технологии кварцевой керамики впервые обнаружены, изучены и реализованы вяжущие свойства полученных мокрым помолом высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла. Разработкой этой технологии было предопределено рождение нового типа перспективных огнеупорных вяжущих — ВКВС как основы бесцементных огнеупорных бетонов — керамобетонов. С использованием технологий ВКВС была создана целая серия оксидных, силикатных и ряда более сложных по химическому составу керамических и огнеупорных материалов.

Более детально рассмотрению затронутых в настоящей статье вопросов посвящено 12 фрагментов очерков под общим заглавием «Кварцевая керамика, ВКВС, керамобетоны — исторический очерк развития и продвижения технологий» [5, с. 17–78; 18, с. 593–604]. При этом последний фрагмент озаглавлен как «Заключение, или кварцевая керамика как нить Ариадны». В качестве «лирического» отступления автор вспоминает свое путешествие на греческий остров Крит и

## **Библиографический список**

64. **Ромашин, А. Г.** Научные и практические аспекты изготовления крупногабаритных, сложнопрофильных изделий из кварцевой керамики. Часть II. Анализ взаимосвязи уровня свойств технологических параметров с качеством изделий из кварцевой керамики / *А. Г. Ромашин, Е. И. Суздальцев, М. Ю. Русин* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 9. — С. 34–40 ; № 11. — С. 20–27.
65. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Часть 3 / *Ю. Е. Пивинский* // Новые огнеупоры. — 2008. — № 1. — С. 32–43.
- Pivinskii, Yu. E.** Nanodispersed silica and some aspects of nanotechnology in the field of silicate Materials Science. Part 3 / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2008. — Vol. 49, № 1. — P. 38–49.
66. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Влияние фактора концентрации / *Ю. Е. Пивинский* // Огнеупоры. — 1987. — № 9. — С. 18–24.
- Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic bonding suspensions and the influence of concentration factor / *Yu. E. Pivinskii* // *Refractories*. — 1978. — Vol. 28, № 9/10. — P. 488–493.
67. **Manivannan, R.** Ageous gelcasting of fused silica binder / *R. Manivannan, A. Kumar, Ch. Subrahmayam* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 96, № 8. — P. 2432–2436.
68. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материала

посещение знаменитого Кносского дворца: «*И тогда, когда я рассматривал в этом дворце стены сотен частично сохранившихся комнат с запутанными лабиринтными переходами, мне пришла в голову удивительная аналогия — а ведь созданная 50 лет назад кварцевая керамика для меня явилась своеобразной «нитью Ариадны», позволившей найти подход и выход в технологии тех многочисленных материалов, которые были созданы нами за прошедшие десятилетия! Все многочисленные ВКВС и керамобетоны порождены теми новыми подходами и технологическими процессами, которые первоначально найдены, изучены и реализованы в технологии кварцевой керамики. Автор питает надежду на то, что и для грядущих поколений и специалистов эта условная «нить Ариадны» будет оставаться актуальной. Технология, первоначально созданная для получения кварцевой керамики, явилась краеугольным камнем для создания многих последующих материалов и технологий. Я же благодарен судьбе, что свой творческий путь начинал с создания именно этого уникального материала, открывшего мне широкую дорогу в профессиональной области. Известно высказывание академика П. Л. Капицы о роли и предназначении науки. Их он определил всего двумя словами — **предвидение и польза**. Полагаю, что мне удалось и одно, и другое. Поэтому испытываю удовлетворение от того, что в результате многолетних трудов на поприще науки и производства смог, цитируя Д. И. Менделеева, «достичь не только внутреннего удовлетворения, но и внешних полезностей для всех людей».*

лов / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 47–55.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 5. Effect of sintering on material, porosity and strength / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 296–303.

69. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 7. Изучение спекания и кристобалитизации огнеупоров центробежного формования / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 9. — С. 16–24.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 7. Study of centrifugally molded refractory sintering and cristobalite formation / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 476–482.

70. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 5. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных из композиционных ВКВС с добавкой огнеупорной глины / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 4. — С. 24–29.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 5. Effect of firing temperature on properties of

materials prepared from composite HCBS with addition of refractory clay / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 180–184.

71. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 1. Высокоглиноземистый боксит как базовый сырьевой компонент / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, В. А. Перепелицын // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 16–23.

**Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 1. High-alumina bauxite as a basic raw material component / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, V. A. Perepelitsyn // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

72. **Добродон, Д. А.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.

**Dobrodon, D. A.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. HCBS based on bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 5. — P. 204–210.

73. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.

74. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических суспензий (ВКВС). Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.

**Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum and corundum-mullite ceramic castables based on pasticed HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refractories and Industrial Ceramics. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.

75. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Свойства смешанных вяжущих в системе ВКВС муллита — высокодисперсная ВКВС кварцевого стекла / Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов, Д. А. Добродон // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 1. — С. 2–6.

**Pivinskii, Yu. E.** Materials using high-alumina bonding slurries, properties of blended mullite — fine-ground fused silica binders / Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov, D. A. Dobrodon // Refractories and Industrial Ceramics. — 1997. — Vol. 38, № 11/12. — С. 409–413.

76. **Пивинский, Ю. Е.** Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологий в области силикатного материаловедения. Ч. 2 / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2007. — № 12. — С. 28–38.

**Pivinskii, Yu. E.** Nanodispers silica and some aspects nanotechnologies in the field of silicate science. P. 2 / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2007. — Vol. 48, № 6. — С. 435–443.

77. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства корундовых ВКВС и керамобетонов. Ч. 1. Смешанные ВКВС в системе

электрокорунд – высокодисперсное кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 28–36.

**Pivinskii, Yu. E.** Preparation and properties of corundum HCBS and ceramic concretes. Part 1. Mixed HCBS in the system electrocorundum — very fine quartz glass / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 1. — С. 25–31.

78. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.

79. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Braulio, V. C. Pandolfelli. — Goller-Verlag GmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.

80. **Пивинский, Ю. Е.** Основные принципы получения высококонцентрированных суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский, В. А. Бевз, П. Л. Митякин // Огнеупоры. — 1979. — № 3. — С. 45–51.

**Pivinskii, Yu. E.** Fundamental principles relating to the production of high-concentration suspensions of quartz sand / Yu. E. Pivinskii, V. A. Bevz, P. L. Mityakin // Refractories. — 1979. — Vol. 20, № 3/4. — P. 175–180.

81. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования реологических и вяжущих свойств суспензий кварцевого песка / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1980. — № 6. — С. 39–45.

**Pivinskii, Yu. E.** Rheological and binding properties of aqueous suspensions of quartz sand / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1980. — № 5/6. — P. 314–319.

82. **Петров В.** Дом из песка / Липецкая газета. 05.06. 2012, с. 1, 2 ; <http://www.Lpgzt.ru/article>

83. Строительная технология Пивинского Ю. Е. (колонка главного редактора). [http://www.mirmonolita.ru/hief\\_editor/999999/315/html](http://www.mirmonolita.ru/hief_editor/999999/315/html) 2012.

84. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 1 / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 1. — С. 32–38 ; № 3. — С. 32–38.

**Pivinskii, Yu. E.** Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 1 / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 1. — P. 43–48.

85. **Пивинский, Ю. Е.** Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 2 / Ю. Е. Пивинский, Павел В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 34–40.

**Pivinskii, Yu. E.** Efficiency of adding very fine silica in high-alumina and corundum ceramic technology. Part 2 / Yu. E. Pivinskii, Pavel V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 121–126. ■

Получено 08.03.17  
© Ю. Е. Пивинский, 2017 г.

Д. т. н. Г. Г. Кожушко, к. т. н. Д. А. Ямпольский (✉)

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

УДК 666.762.11:681.2

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ВЕСОВОГО ДОЗИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОГРУЗКИ ГЛИНОЗЕМА В ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНЫЕ ВАГОНЫ

Изложена технология погрузки товарного глинозема в железнодорожные вагоны на предприятии «БАЗ-СУАЛ» филиал АО «СУАЛ» (г. Краснотурьинск Свердловской обл.). Обоснована необходимость внедрения современной автоматизированной системы весового дозирования, приведены схема, основные возможности, преимущества и информационные связи. Полученные результаты использованы при разработке автоматизированной системы весового дозирования.

**Ключевые слова:** глинозем, весовое дозирование, автоматизированная система.

Предприятие «БАЗ-СУАЛ» филиал АО «СУАЛ» является крупнейшим поставщиком товарного глинозема. Для доставки глинозема потребителю широко используется железнодорожный транспорт. Глинозем накапливается в четырех товарных башнях, расположенных друг за другом над одним железнодорожным путем. Погрузка вагонов осуществляется при их установке под товарными башнями через загрузочные трубы. Для учета отгружаемой продукции, а также для обеспечения безопасности перевозок железнодорожным транспортом на предприятии производится обязательное взвешивание каждого загруженного вагона.

До внедрения автоматизированной системы весового дозирования для взвешивания использовали механические платформенные весы, которыми располагает одна из четырех товарных башен. Следовательно, при одновременной погрузке четырех вагонов только один из них загружали в рамках одного цикла (до грузоподъемности, с использованием весов). Остальные три вагона догружали до грузоподъемности, последовательно устанавливая на весы. Эти особенности загрузки и взвешивания вагонов влекли за собой многочисленные маневры поезда для установки на весы и проверки массы тех вагонов, которые не взвешивались при погрузке. При необходимости такие вагоны догружали прямо на весах.

С учетом значительных объемов отгружаемого товарного глинозема, а также из-за повышения требований к точности и равномерности загрузки вагонов руководством предприятия «БАЗ-СУАЛ» было принято решение заменить устаревшие плат-

форменные весы на автоматизированную систему весового дозирования, включающую четыре комплекта современных вагонных весов ВД-30-2 рельсового типа производства ООО «АВИТЕК-ПЛЮС» (г. Екатеринбург), размещенных под каждой из товарных башен. Система весового дозирования включает загрузочные трубы с управляемыми затворами, табло оператора погрузки для индикации массы нетто и распределения материала по тележкам вагона, а также пульта ручного управления (рис. 1). Вагонные весы ВД-30-2 построены на базе стандартных рельсов типа Р-65 со встроенными тензочувствительными датчиками и монтируются на короткий срок на щебеночное основание существующего железнодорожного пути. Весы ВД-30-2 имеют следующие характеристики: наибольший предел взвешивания вагона (НПВ) 200 т, наименьший предел взвешивания вагона (НмПВ) 16 т, дискретность отсчета 50 кг, класс точности при взвешивании вагона в движении 0,5 по ГОСТ 30414, при взвешивании вагона в статике — средний по ГОСТ 29329.

Весы ВД-30-2 позволяют в автоматическом режиме:

- взвешивать в движении порожние и груженные вагоны, исключая массу локомотива при каждом взвешивании;
- взвешивать в статике порожние и груженные вагоны с управлением процессом дозирования и выдачей массы нетто вагона и его тележек на табло оператора погрузки;
- регистрировать в базе данных массы брутто и нетто каждого вагона и поезда в целом с формированием и выдачей на экран дисплея и (или) на печать;
- регистрировать неравномерность загрузки каждого вагона в продольном и поперечном направлении, определять координаты проекции центра тяжести вагона на горизонтальную плоскость;
- формировать сигналы оператору (машинисту локомотива, оператору весов, диспетчеру) при нарушениях режима технологического процесса



Д. А. Ямпольский  
E-mail: dyamp@yandex.ru

взвешивания (превышение скорости, ускорение или торможение вагона в процессе взвешивания и др.) и регистрировать их;

- хранить и передавать информацию о массе груза ее технологическим пользователям — диспетчеру цеха, коммерческой службе;

- осуществлять связь с корпоративной информационной системой предприятия;

- выполнять служебные (внутрисистемные) функции: тестирование аппаратной части, настройку, поверку, информирование о сбоях в системе.

Аппаратно-программная часть автоматизированной системы весового дозирования (из расчета на одни весы) состоит из:

- вторичной аппаратуры, служащей для приема и первичной обработки сигналов с датчиков весов, а также для их питания;

- весового процессора на базе промышленного IBM-совместимого персонального компьютера с ОС Windows, входящего в состав весов ВД-30-2 и одновременно осуществляющего управление процессом дозированной загрузки;

- установленных в весовом процессоре: модуля АЦП, принимающего информацию с датчиков весов, модуля ввода-вывода дискретных сигналов, управляющего исполнительными механизмами затворов и интерфейсного модуля, передающего данные на табло оператора погрузки;

- прикладного программного обеспечения.

Направление и качественное наполнение информационных потоков в автоматизированной системе весового дозирования показаны на рис. 2. Получаемая в ходе взвешивания информация собирается в базе данных весового процессора весов № 1, а также в базе данных сервера системы, к которому имеется доступ со стороны корпоративной информационной сети. Таким образом, прикладное программное обеспечение автоматизированной системы весового дозирования не только реализует операции, связанные с дозированной загрузкой вагонов, но и дает возможность взвешивать тару вагонов (фактическую), а также учитывать при расчете массы нетто загружаемых вагонов. Для повышения точности взвешивания в движении весы двух из четырех товарных башен обладают возможностью синхронного (совместного) взвешивания, которое

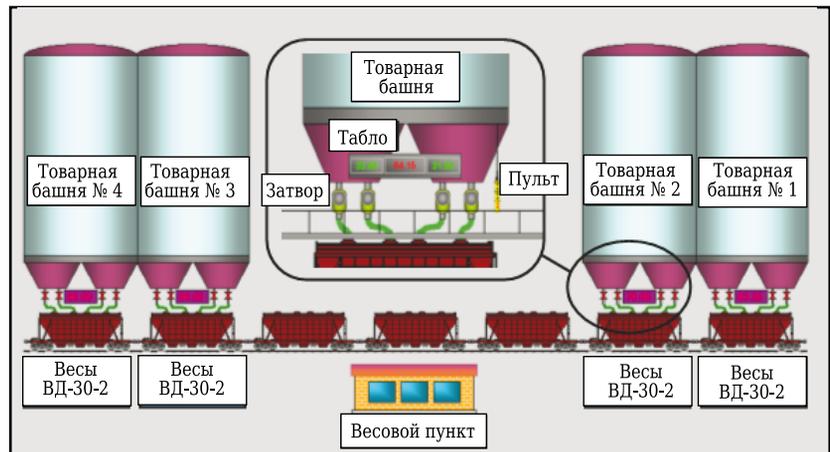


Рис. 1. Схема расположения оборудования системы весового дозирования

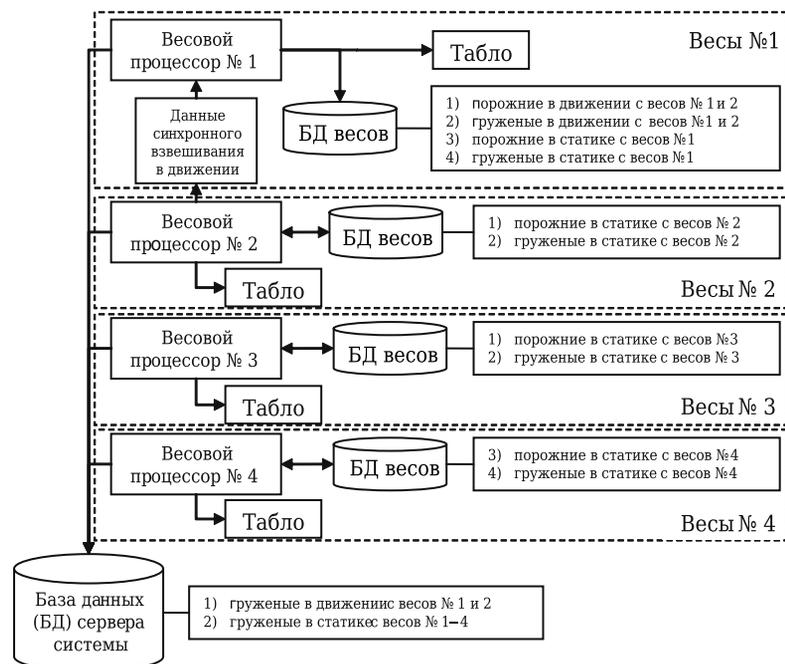


Рис. 2. Схема информационного взаимодействия элементов системы весового дозирования

заключается в получении массы каждого вагона как среднего показаний двух весов. Прикладное программное обеспечение автоматизированной системы передает по мере готовности необходимую информацию заинтересованным службам в корпоративную информационную сеть предприятия.

Вышеописанная автоматизированная система весового дозирования эксплуатируется на предприятии «БАЗ-СУАЛ» с 2000 г., трижды модернизировалась для поддержания эффективного функционирования и замены морально устаревших программно-аппаратных решений. Система полностью выполняет возложенные на нее функции, позволяет увеличить скорость и качество загрузки вагонов товарным глиноземом, а также заметно сократить объем маневровых работ при установке вагонов на весы. ■

Получено 02.03.17

© Г. Г. Кожушко, Д. А. Ямпольский, 2017 г.

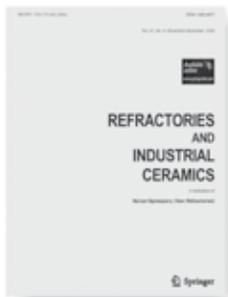
# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- 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. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервал. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Общее количество ссылок в библиографическом списке должно быть не менее 20, с долей зарубежных источников не менее 50 %. Использование DOI обязательно. 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 Exel), 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 оттиск 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.
- 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 SpringerNature, 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](mailto: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.
- 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. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. The total number of references in the bibliographic list should be at least 20, with a share of foreign sources of at least 50 %. Please use the DOI number. 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 Exel 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 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](mailto: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 статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

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

Редакция

Д. Т. Н. Г. Д. Семченко<sup>1</sup>, К. Т. Н. О. Н. Борисенко<sup>2</sup>, К. Т. Н. Д. А. Бражник<sup>1</sup>,  
 Д. Т. Н. С. М. Логвинков<sup>2</sup>, В. В. Повшук<sup>1</sup>, К. Т. Н. И. Ю. Шутеева<sup>3</sup>,  
 К. Т. Н. Л. А. Анголенко<sup>1</sup> (✉), К. Т. Н. Н. С. Чопенко<sup>4</sup>, О. А. Васюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
 г. Харьков, Украина

<sup>2</sup> Харьковский национальный экономический университет имени Семёна Кузнеця,  
 г. Харьков, Украина

<sup>3</sup> «Акватика», г. Харьков, Украина

<sup>4</sup> Полтавский национальный технический университет имени Ю. Кондратюка,  
 г. Полтава, Украина

УДК 665.94:666.368

## СТОЙКИЕ К ОКИСЛЕНИЮ НАНОУПРОЧНЕННЫЕ ПУ-ОГНЕУПОРЫ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЕ. Часть 4. Термодинамическая оценка фазообразования в системах Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni и MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SiO<sub>2</sub> при использовании комплексного антиоксиданта SiC + Al + Ni (NiO)\*<sup>1</sup>

Приведены результаты исследования синтеза и сосуществования образовавшихся фаз из компонентов комплексного органо-неорганического антиоксиданта, образующегося при модифицировании фенолформальдегидной смолы (ФФС) и графита алкоксидом кремния и неорганическими или органическими прекурсорами никеля. Представлен термодинамический анализ систем Mg–Al–C, Mg–O–Ni–C. Показаны сосуществование периклаза и углерода с алюминием и никелем, взаимодействие окислившихся антиоксидантов, т. е. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO, соответственно с периклазом и синтезирующимся при окислении антиоксиданта SiC, образовавшегося при модифицировании ФФС кремнеземом. При рассмотрении системы NiO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> установлено, что в процессе службы из компонентов комплексного антиоксиданта будет синтезироваться в основном благородная шпинель, способствующая повышению эксплуатационной стойкости ПУ-огнеупоров в службе.

**Ключевые слова:** периклазоуглеродистые (ПУ) огнеупоры, фенолформальдегидная смола (ФФС), органо-неорганический комплекс, комплексный антиоксидант, термодинамический анализ, системы Mg–Al–O–C, Mg–Ni–O–C и Ni–Mg–Al–Si.

**В** качестве антиоксиданта для MgO–C-огнеупоров обычно применяют Al [1–3], наибольшее действие которого проявляется при температуре выше 1100 °С; аналогично ведет себя и металлический Si [4], однако применять его в составе ПУ-огнеупоров нецелесообразно из-за значительного снижения огнеупорности. В процессе службы металлический алюминий не только окисляется, но и взаимодействует с углеродом с образованием карбида алюминия Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> [5, 6]. Так как Al и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> обладают большим

сродством к кислороду, они легче окисляются кислородом и оксидами железа шлаков, что снижает скорость окисления углерода [7].

Продукты окисления металлического Al в ПУ-изделиях вступают в химическую реакцию с дисперсным периклазом связки огнеупора и образуют шпинель MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезом которой объясняется повышение коррозионной стойкости огнеупора. Однако при концентрации Al > 3 % наблюдается разрыхление изделий, связанное с объемными изменениями при синтезе MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не компенсированными пористой структурой огнеупора [7], что ограничивает содержание Al в шихтах ПУ-огнеупоров (используют в шихтах до 2 %).

В качестве антиоксидантов при производстве ПУ-изделий применяют материалы, имеющие более высокое сродство к кислороду в условиях службы по сравнению с углеродом [8, 9]; таковыми являются Al, Mg и другие металлы, в

\*<sup>1</sup> Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 9 и 11 за 2016 г., часть 3 — в № 1 за 2017 г.



Л. А. Анголенко  
 E-mail: gala-shabanova@ukr.net

том числе Ni. Роль добавки сводится не только к участию в процессах, снижающих парциальное давление кислорода, но и к участию в фазообразовании на поверхности материала, обеспечивающему условия формирования новых структур с улучшенными прочностными и коррозионными характеристиками. Такой метод стабилизации углерода эффективен для поверхности изделий, контактирующих с расплавленным металлом или шлаком.

В настоящее время используют иной способ повышения стойкости к окислению углеродсодержащих магнезиальных огнеупоров, который заключается в снижении температуры коксования связующего (<1273 K) с образованием кристаллической графитовой фазы путем введения катализатора [10]. Катализаторы вводят в количестве 0,1–10 мас. % от массы углеродистой связки. В качестве катализаторов используют легковосстанавливающиеся соединения переходных металлов (Cu, Cr, Ni, Fe), а также металлические катализаторы типа Ni, Pt, Rh.

Учитывая вышеизложенное, а также высокую активность взаимодействия ионов никеля с другими соединениями, можно считать перспективным использование никеля при изготовлении ПУ-материалов, в том числе солей никеля в качестве прекурсора этого антиоксиданта. В присутствии уротропина в шихтах ПУ-огнеупоров при эксплуатации возможно восстановление солей никеля [30]:



и уже образовавшегося из солевых прекурсоров оксида никеля:



Присутствие графита в MgO–C-огнеупорах способствует повышению их устойчивости к коррозии шлаком, к термоударам, снижению смачиваемости и термического расширения [11]. Нежелательные изменения свойств огнеупоров происходят при окислении графита выше 873 K. Для защиты графита от окисления в состав огнеупора обычно вводят порошкообразные антиоксиданты; в ПУ-огнеупоры чаще всего вводят алюминий, исходя из условия, что металл, обладающий большей тенденцией к окислению, способствует сохранению углеродистой фазы [12]. Однако по результатам многих исследований в интервале 973–1873 K кроме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отмечается образование новых фаз, таких как Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> и MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Прочность ПУ-огнеупоров с появлением в их структуре Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> может увеличиться, так как его модуль упругости по аналогии с другими металлическими карбидами составляет 230–250 ГПа [12].

Отмечено [13–15] более чем двукратное повышение высокотемпературного предела прочности при изгибе ПУ-материалов с применением

антиоксиданта Al, что достигнуто за счет образования при высоких температурах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (в качестве промежуточной фазы) и Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC согласно известным реакциям взаимодействия металлического Al с CO, а также за счет уменьшения открытой пористости обезуглероженного слоя в результате распределения продуктов реакций в порах с дальнейшим образованием в изделиях MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В системе Al–O–C устойчивыми фазами являются Al, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, а также Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и Al<sub>2</sub>OC [16]. В системе Al–O–C кроме оксикарбидов экспериментально установлено также присутствие субоксидов Al<sub>2</sub>O и AlO [17], которые при наличии свободного углерода в системе образуют Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и Al<sub>2</sub>OC [18].

При эксплуатации ПУ-огнеупоров протекает реакция углетермического восстановления MgO [12, 25]. Реакция достигает равновесия при 2123 K, а при пониженном давлении (например, при использовании MgO–C-огнеупоров в ковшах, которые идут с металлом на вакуумирование) газообразные продукты реакции Mg и CO диффундируют, поэтому реакция продолжается и при более низких температурах. В системе Mg–C установлено образование карбидов MgC<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, однако оба карбида существуют в виде метастабильных фаз, и изменение энергии Гиббса при образовании этих карбидов из компонентов в стандартных состояниях является положительным [19].

Цель настоящего исследования — определение термодинамической вероятности образования фаз из смеси периклаза и органо-неорганических комплексов в интервале 1000–2000 K путем исследования систем Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni, а также взаимодействия образовавшихся фаз при эксплуатации ПУ-огнеупоров путем исследования системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SiO<sub>2</sub>. В первую очередь авторами рассмотрена система MgO–C–Al. В связи с тем что в этой системе содержится одно бинарное соединение — Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, триангуляция системы MgO–C–Al имеет вид, показанный на рис. 1. Прогнозируя возможность образования (в результате службы до 1923 K) в материалах системы MgO–C–Al соединений MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC и Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, авторы решили перейти к изучению четырехкомпонентной системы Mg–O–C–Al. Для детального исследования этой системы были рассмотрены трехкомпонентные системы Mg–O–C, Al–O–C, Mg–O–Al и Mg–C–Al.

Для установления термодинамической вероятности сосуществования фаз (для последнего разбиения системы Mg–O–C–Al на элементарные тетраэдры) была рассчитана энергия Гиббса с помощью термодинамических данных (табл. 1) для реакций, приведенных в табл. 2. Результаты расчетов показаны на рис. 2. Из данных, показанных на рис. 2, установлено, что в интервале 1000–2000 K термо-

Таблица 1. Термодинамические константы веществ

Вещество	$-\Delta H_{f298}^{\circ}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$C_p = a + bT + c'T^{-2}$			$C_p^{\circ}$ <sub>298</sub> , Дж/(моль·К)	Литератур- ный источник
			$a$ , Дж/(моль·К)	$b \cdot 10^3$ , Дж/(моль·К)	$c \cdot 10^{-5}$ , Дж/(моль·К)		
MgO	601,53	27,42	42,62	7,28	-6,2	37,18	[20]
C <sub>гp</sub>	-	5,69	17,17	4,27	-8,79	-	[20]
Al <sub>к</sub>	-	28,365	20,68	12,39	-	24,37	[20]
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2314,9	80,68	154,07	26,79	-40,95	116,27	[20]
CO	110,51	198,0	28,43	4,10	-0,46	29,132	[20, 31]
CO <sub>2</sub>	393,69	213,82	44,17	9,04	-8,54	37,14	[20, 31]
Mg <sub>к</sub>	-	32,53	22,32	10,26	-0,431	-	[20, 27]
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	206,9	88,95	158,6	39,57	-28,64	116,779	[23]
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1676,8	50,95	114,84	12,81	-35,46	79,09	[21]
Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C	2249,826	186,2	215,2	20,2	-64,0	-	[24]
Al <sub>2</sub> OC	665,515	26,9	100,4	9,2	-29,7	-	[24]
Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2145,042	59,5	153,8	22,0	-	-	[24]

Таблица 2. Исследуемые реакции и формулы для расчета энергии Гиббса  $\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p / T dT$

Реакция	$\Delta G_T^{\circ}$ , Дж/моль
(3) 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4CO = Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 3CO <sub>2</sub>	357566,5713 - 4,31TlnT + 106,1766886T - 0,00265T <sup>2</sup> + 843000/T
(4) 4Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + Al = 4Al <sub>2</sub> OC + 3Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-46761,39476 + 18,48TlnT + 288,9177198T - 0,004805T <sup>2</sup> - 6860000/T
(5) Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 4Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 4Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + C	454629,8874 + 42,19TlnT - 240,9796132T - 0,010415T <sup>2</sup> - 9852500/T
(6) 7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C = 6Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + CO	1130336,085 + 67,85TlnT - 634,2638868T - 0,013115T <sup>2</sup> - 15588000/T
(7) 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C = 2Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + CO	675706,1978 + 25,66TlnT - 393,2842736T - 0,027T <sup>2</sup> - 5735500/T
(8) 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3C = Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 2CO	-896773,5682 - 9,1TlnT - 545,3880211T - 0,005015T <sup>2</sup> + 1618500/T
(9) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3C = Al <sub>2</sub> OC + 2CO	803811,9588 + 9,09TlnT - 435,7785464T + 0,00411T <sup>2</sup> - 1560500/T
(10) Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 3C = 2Al <sub>2</sub> OC + 2CO	710841,4094 + 9,05TlnT - 325,968159T + 0,003205T <sup>2</sup> - 1502500/T
(11) 4Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 7C = 3Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + 4CO	1338935,129 - 23,93TlnT - 898,0582547T + 0,020445T <sup>2</sup> + 6615500/T
(12) Al + 3Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C = Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> + 3Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	174615,6148 + 46,28TlnT - 72,69548544T - 0,01629T <sup>2</sup> - 818000/T
(13) Al + 12Al <sub>2</sub> OC = 4Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> + 3Al <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	838748,4195 + 129,68TlnT - 1157,535101T - 0,050745T <sup>2</sup> - 12092000/T
(14) 4Al <sub>2</sub> OC = Al <sub>4</sub> O <sub>4</sub> C + Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	221377,0096 + 27,8TlnT - 361,6132052T - 0,011485T <sup>2</sup> - 1308000/T
(15) 3Mg + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 2Al + 3MgO	-118084,0873 + 12,58TlnT - 84,01731945T - 0,001515T <sup>2</sup> - 907650/T
(16) 2MgO + C = 2Mg + CO <sub>2</sub>	816902,0712 + 13,6TlnT - 312,8700198T - 0,005365T <sup>2</sup> - 589400/T
(17) MgO + CO = Mg + CO <sub>2</sub>	317358,7128 + 4,56TlnT - 47,80740617T - 0,00396T <sup>2</sup> + 115550/T
(18) MgO + C = Mg + CO	498320,3584 + 9,04TlnT - 265,0626137T - 0,001405T <sup>2</sup> + 704950/T

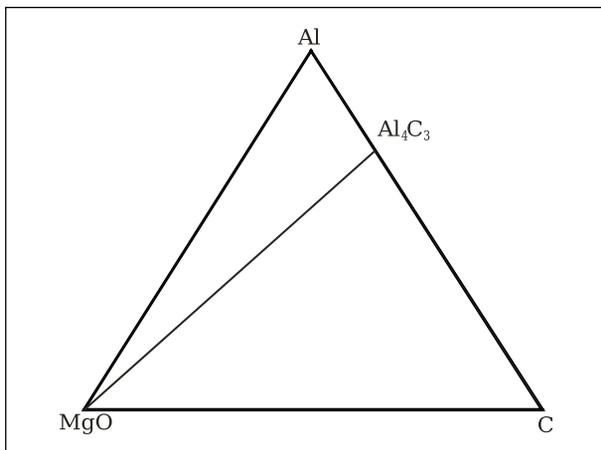


Рис. 1. Триангуляция системы MgO-C-Al

динамически возможно сосуществование следующих фаз [20]:

1. Для системы Mg-O-C в интервале 1000-2000 К: MgO-CO<sub>2</sub>, MgO-CO, MgO-C (рис. 3, а).

2. Для системы Mg-O-Al в интервале 1000-2000 К: MgO-Al, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-O, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 3, б).

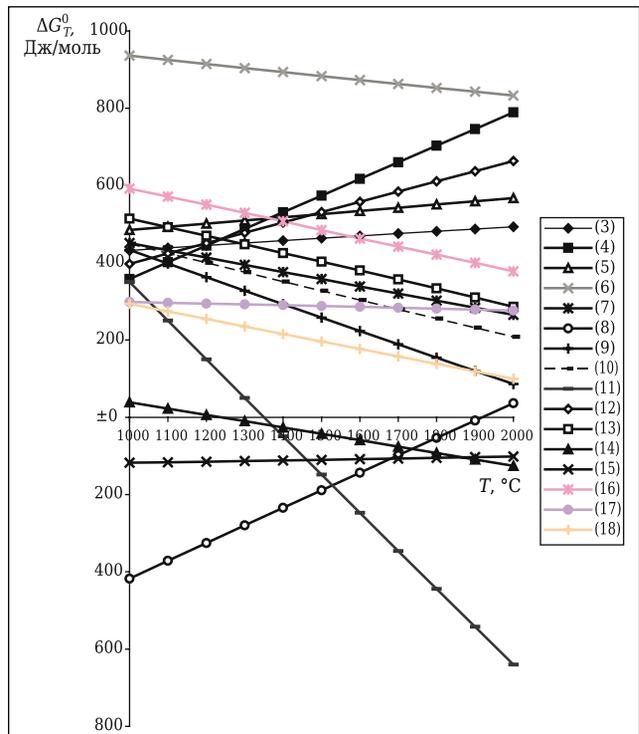


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_T^{\circ}$  от температуры T для реакций (3)-(18) (см. табл. 2)

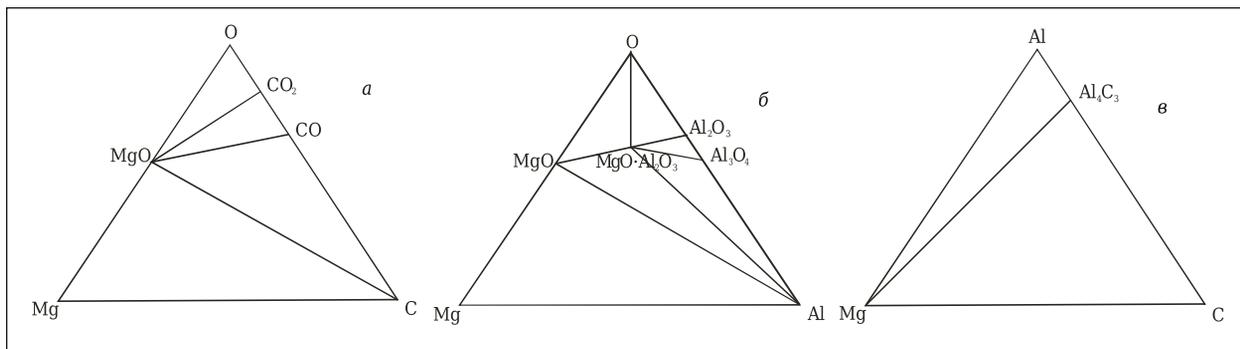


Рис. 3. Системы Mg–O–C (а), Mg–O–Al (б) и Mg–C–Al (в)

3. Для системы Mg–C–Al в интервале 1000–2000 К: Mg–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (рис. 3, в).

4. Для системы Al–O–C в интервале 1000–2000 К были проведены дополнительные исследования ввиду возможного сопряжения целого ряда реакций (рис. 4). На рис. 4 показаны графические зависимости для термодинамически вероятных взаимодействий, полученных зеркальным отображением относительно температурной оси положительных значений функций  $\Delta G = f(T)$  ранее рассмотренных реакций (см. рис. 2). Фактически учитываются возможности протекания реакций (3)–(13) (см. табл. 2) и в прямом, и в обратном направлении.

Коннода Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C стабильна во всем интервале до 2000 К (см. рис. 4), коннода Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C стабильна до 1005 К, коннода Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C–C до 1045 К.

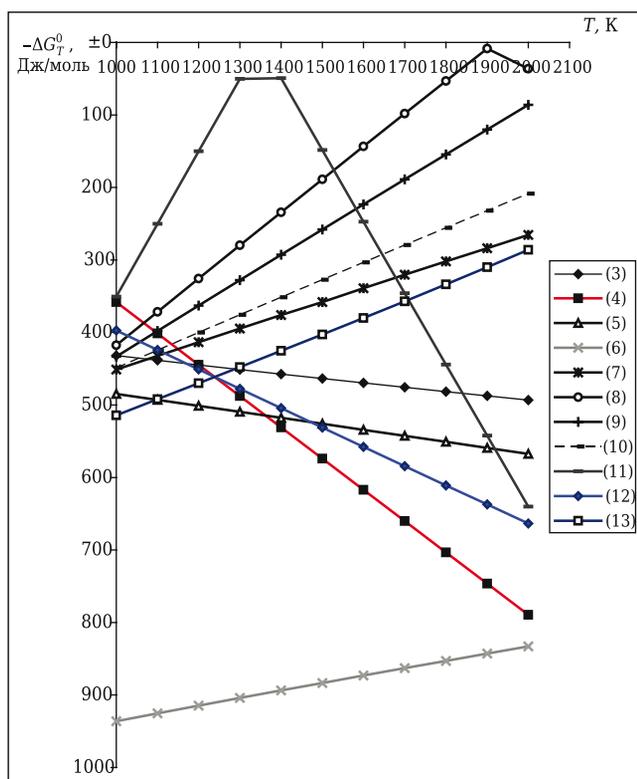


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G_T^0$  от температуры T для реакций (3)–(13) (см. табл. 2)

Другие реакции менее доминантны и для низкотемпературной триангуляции: конноды Al<sub>2</sub>OC–C и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub> безальтернативны из геометротопологических принципов. В концентральной области Al–Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C–Al<sub>2</sub>OC–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> стабильны две конноды — Al–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C и Al–Al<sub>2</sub>OC, которые безвариантно определяют дальнейшую триангуляцию этой области из геометротопологических принципов.

В низкотемпературной области системы Al–O–C сосуществуют следующие фазы (рис. 5): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C–Al<sub>2</sub>OC, Al<sub>2</sub>OC–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al–Al<sub>2</sub>OC, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C–C и Al<sub>2</sub>OC–C. В связи с диспропорционированием Al<sub>2</sub>OC до 1983 К [22] в результате расчета [22] эта температура составляет 1239 К (см. рис. 4), что объясняется чувствительностью температуры разложения Al<sub>2</sub>OC к величине исходного для расчетов значения энтальпии образования. Следовательно, элементарные треугольники с участием Al<sub>2</sub>OC вырождены.

Согласно рис. 4 и 5, а, были рассмотрены все возможные сопряжения, установлена область стабильности, показаны вид сопряженности (мнимая или нет) и отношение к триангуляции. Согласно этим расчетам установлено, что в системе Al–O–C в интервале 1239–2000 К сосуществуют следующие фазы: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C–Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al–Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C–C. Триангуляция данной системы показана на рис. 5, б. Тетраэдрация четырехкомпонентной системы Mg–O–C–Al в интервале 1239–2000 К показана на рис. 6.

Подтверждено, что в интервале эксплуатации ПУ-огнеупора (1239–2000 К) стойкими и стабильными соединениями являются составные фазы огнеупора MgO, C и образующиеся MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>OC, Al<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые существенно снижают газификацию углерода, т. е. защищают углеродистую составляющую от окисления. С учетом того, что эксплуатация ПУ-материалов происходит в окислительной среде и более устойчивой фазой по результатам термо-

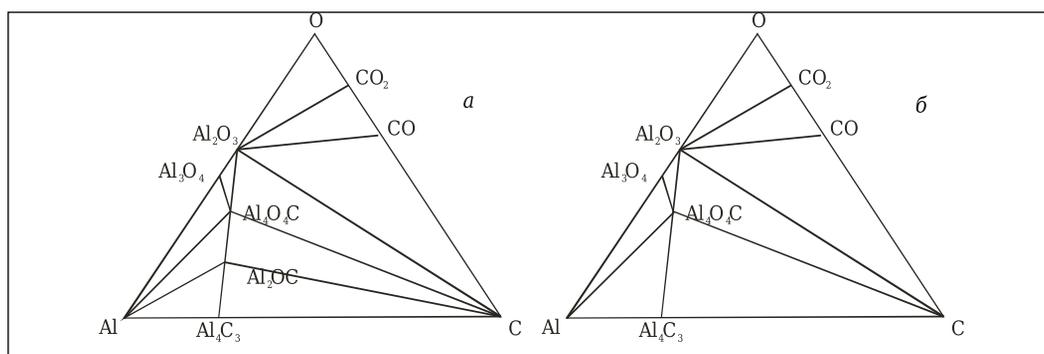
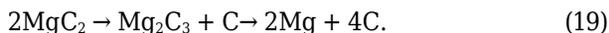


Рис. 5. Триангуляция системы Al–O–C до 1239 К (а) и в интервале 1239–2000 К (б)

динамических расчетов является  $MgAl_2O_4$ , при использовании малого количества антиоксиданта Al перспективными для технологической разработки являются составы, расположенные в тетраэдре  $MgO-MgAl_2O_4-C-CO$ . При использовании антиоксиданта в виде порошка Ni в составе ПУ-огнеупоров необходимо фазообразование и сосуществование фаз рассматривать в системе  $Mg-O-C-Ni$ . Изучению диаграммы состояния системы  $Mg-O-C-Ni$  предшествовало рассмотрение составляющих ее подсистем, а также тех, которые включают ее простые и сложные соединения.

В системе  $Mg-C$  образуются метастабильные карбиды  $MgC_2$  и  $Mg_2C_3$ , которые разлагаются по схеме



Эти реакции протекают при 843–883 и 973 К соответственно, т. е. при температурах ниже температуры службы ПУ-огнеупоров. Это позволяет не учитывать их термодинамические свойства при составлении твердофазных химических реакций с участием карбидов магния.

Никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью на воздухе, в воде, в щелочах, в некоторых кислотах. Температура его плавления 1728 К. При 200 °С происходит полиморфное превращение  $\alpha$ -Ni (гексагональной формы) в  $\beta$ -Ni, который при 1073 К взаимодействует с кислородом с образованием оксида никеля (NiO), но взаимодействие начинается от 773 К. Обобщенная диаграмма состояния системы  $Mg-Ni$  показана на рис. 7. Валентности Mg и Ni равны 2, их ионные радиусы близки, благодаря этому существуют интерметаллические соединения  $MgNi_2$  и  $Mg_2Ni$ . Из диаграммы состояния системы  $Mg-Ni$  устанавливаем, что соединение  $Mg_2Ni$  образуется по перитектической реакции при 1033 К, что также ниже температуры службы ПУ-материалов. Соединение  $MgNi_2$  имеет узкую область гомогенности и плавится при 1420 К. Растворимость никеля в магнии при 773 К достигает 0,04 %. Растворимость магния в  $MgNi_2$  при температуре около 1373 К менее 0,24 %, что

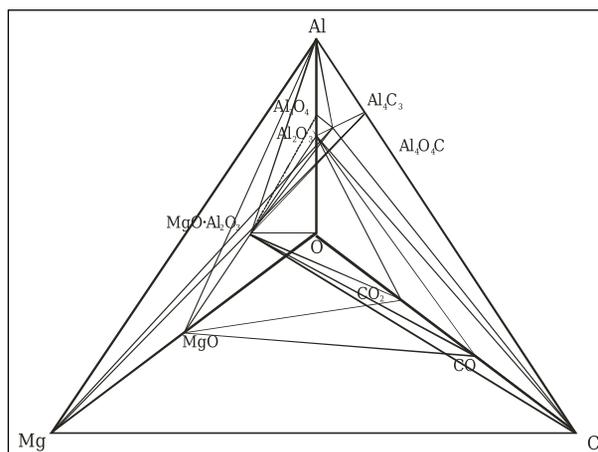


Рис. 6. Тетраэдрация системы Mg–O–C–Al в интервале 1239–2000 К

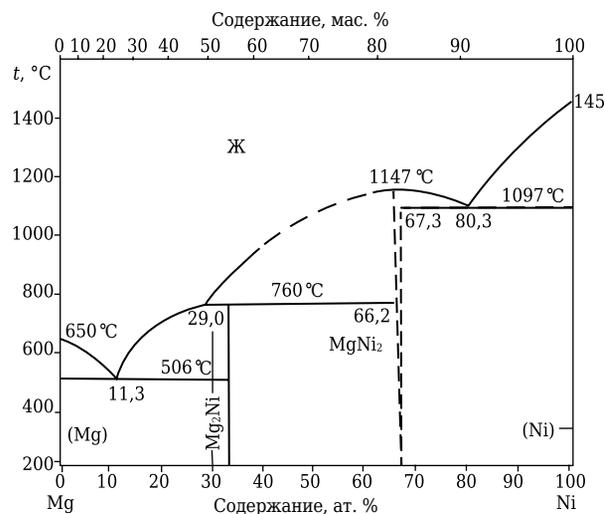


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Mg–Ni [26]

показано на рис. 7 пунктирной линией выделенной области твердых растворов.

Учитывая температуру плавления диникелида магния представляется рациональным рассматривать влияние этого соединения при термодинамическом анализе системы  $Mg-Ni-O-C$ . На рис. 8 и 9 показаны соответственно диаграм-

мы состояния систем Ni–O<sub>2</sub> и Ni–C. Как видно из рис. 8, никель и кислород имеют эвтектику при 1713 К. Состав эвтектической точки, определенный путем экстраполяции кривой растворимости кислорода в жидком никеле при снижении температуры, составляет 0,9 % (ат.) кислорода. Установлена пониженная растворимость кислорода в никеле при снижении температуры, которая соответствует 0,44 % (ат.) при 1473 К и 0,073 % (ат.) при 873 К. При этом кубическая решетка NiO сохраняется до 473 К (*a* = 0,4172 нм), а ниже 473 К превращается в ромбоэдрическую (*a* = 0,29518 нм, *c* = 0,7228 нм). Термически NiO выше 1503 К становится неустойчивым; проходит обратимая диссоциация [28, 29]; возможно существование оксидов никеля Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [29–31]. Отмечается [29] при этом возможная

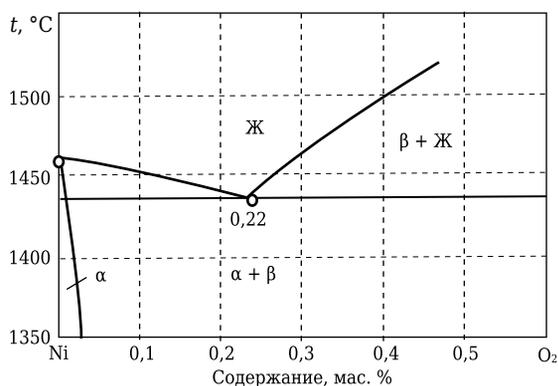


Рис. 8. Диаграмма состояния системы Ni–O<sub>2</sub> [26]

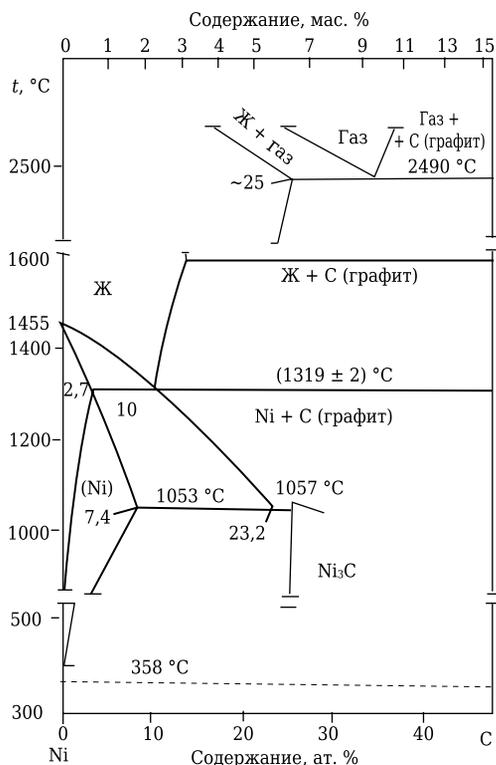
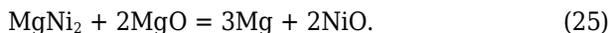
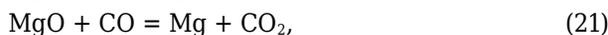


Рис. 9. Диаграмма состояния системы Ni–C [26]

диссоциация до NiO<sub>2</sub> и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 603 и 1143 К соответственно. Согласно [32] возможно существование Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в виде твердых растворов NiO с Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наиболее стабильным соединением в системе Ni–O<sub>2</sub> является оксид никеля (II) [29, 32].

Углерод с никелем (см. рис. 9) образуют эвтектику при (1536 ± 2) К; сведения о составе эвтектики разные (от 0,22 до 10 % углерода). Никель практически не растворяется в углероде, но углерод растворяется в никеле. При этом максимальная растворимость углерода в никеле достигает 2,7 % при эвтектической температуре, а при снижении температуры растворимость углерода уменьшается и становится близкой к нулю при 631 К. При большой скорости охлаждения (105–107 град/мин) и повышенном давлении возможно образование метастабильной фазы Ni<sub>3</sub>C (гексагональная решетка с *a* = 0,2632 нм и *c* = 0,4323 нм). При охлаждении расплава при аналогичных условиях возможна реализация эвтектики Ni и Ni<sub>3</sub>C (при 1053 °С, состав с 23,2 ат. % углерода); при этом температура плавления метастабильного карбида никеля составляет 1230 К. Увеличенное давление (до 5 ГПа) повышает температуру плавления эвтектики никеля и углерода до (1758 ± 5) К, а эвтектики никеля и карбида никеля до 1570 К. При этом наблюдается повышение растворимости углерода в никеле. Следует отметить, что стойкость карбида никеля при повышенном давлении возрастает, но он не становится термодинамически стабильным.

Для проведения термодинамического анализа диаграммы состояния системы Mg–O–C–Ni рассматривали следующие реакции:

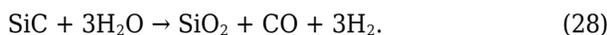
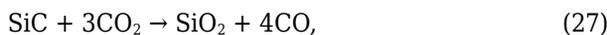
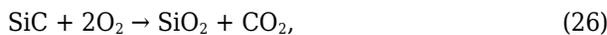


При расчетах использовали уравнения энергии Гиббса без учета температурной зависимости теплоемкости и полиморфных превращений никеля, так как температура этих превращений ниже температуры возможной эксплуатации огнеупорных изделий. Исходные данные для термодинамических расчетов приведены в табл. 3. Расчетные формулы изменений энергии Гиббса для реакций (20)–(25) и сосуществующие фазы приведены в табл. 4.

Исходя из полученных расчетных формул энергии Гиббса, можно сделать вывод о преобладающем влиянии абсолютного значения энталпии и, следовательно, об однозначном сосуществовании выше 1073 К таких фаз (см. рис. 3, а, б): MgO и CO<sub>2</sub>, NiO и CO<sub>2</sub>, MgO и NiO, а также MgNi<sub>2</sub> и C. Полученные результаты дали возможность осуществить триангуляцию

диаграммы состояния системы Mg–O–C–Ni (рис. 10). Как видно из рис. 10, *a*, Ni может сосуществовать с углеродом, CO, CO<sub>2</sub>, NiO, MgO и MgNi<sub>2</sub>. При уменьшении количества Ni за счет образования NiO становится невозможным его существование с углеродом, т. е. начинается взаимодействие никеля с кислородом. В связи с невозможностью контроля количества кислорода в условиях службы ПУ-материалов необходимо осуществлять синтез составов, которые ограничены фазами MgO, Ni, NiO, а также Ni, MgNi<sub>2</sub> и MgO. В качестве антиоксиданта в этом случае будет эффективно использование Ni или NiO, в качестве прекурсора которого могут быть применены неорганические и органические соли никеля. Известно, что по химической активности соединения никеля находятся в такой последовательности [28]: NiO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → NiO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → NiSO<sub>4</sub> → 2NiO·SiO<sub>2</sub> → NiO. Восстановление ионов Ni возможно при использовании химических восстановителей тетрагидробарита натрия NaBN<sub>4</sub> («Ferak», ФРГ) и гипофосфита калия KН<sub>2</sub>РO<sub>2</sub>·Н<sub>2</sub>O («Вектор», РФ); NaBN<sub>4</sub> — наиболее сильный восстановитель, но в связи с тем, что KН<sub>2</sub>РO<sub>2</sub>·Н<sub>2</sub>O используют вместе с аммиаком для восстановления, выход Ni в этом случае выше на порядок. Изменяя условия восстановления, можно контролировать содержание никеля в образцах [29]. Вводить такие щелочные восстановители в состав ПУ-огнеупоров нецелесообразно, а восстановителем солей никеля, которые входят в состав комплексного антиоксиданта, является уротропин, который вводится в шихту этих огнеупоров при использовании ФФС в качестве связующего [7].

Для улучшения технологических свойств ФФС и физико-механических свойств ПУ-огнеупоров на ФФС предложено использовать [34] алкоксид кремния и его производные в виде этилсиликатов и золей. Как известно [35], при превращении таких кремнийорганических модификаторов образуется SiC в виде наночастиц, которые упрочняют углеродистую связку. Несмотря на все преимущества, SiC в кислородсодержащих средах окисляется. Взаимодействие SiC с кислородом и газами, содержащими кислород, начинается выше 800 °С. На поверхности SiC образуется защитная пленка кремнезема, которая предохраняет SiC от дальнейшего окисления до 1630 °С. Синтез SiO<sub>2</sub> происходит по реакциям:



Таким образом, учитывая вышеперечисленные преобразования введенных при модифицировании ФФС и графита составляющих органо-неорганического комплекса в ПУ-огнеупорах, при их службе возможны физико-химические

Таблица 3. Термодинамические свойства фаз системы Mg–C–O–Ni

Формула вещества	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(моль·К)	Источник
MgO	601,53	27,42	[20, 31]
Mg	–	32,53	[20, 31]
CO	110,51	198,0	[20]
CO <sub>2</sub>	393,69	213,82	[20]
C	–	5,69	[20]
Ni	4,786	29,87	[32, 33]
NiO	6,736	37,89	[32, 33]
MgNi <sub>2</sub>	39,7746	88,76016	[32, 33]

Таблица 4. Формулы для расчета энергии Гиббса реакций (20)–(25) и сосуществующие фазы

Реакция	Расчетная формула изменения энергии Гиббса, Дж/моль	Сосуществующие фазы
(20)	491020 – 197,42T	MgO и C
(21)	318350 – 20,93T	MgO и CO
(22)	–281230 – 184,29T	Ni и CO <sub>2</sub>
(23)	–108560 – 184,29T	Ni и CO
(24)	–599580 + 13,13T	MgO и Ni
(25)	1229362 – 29,769T	MgNi <sub>2</sub> и MgO

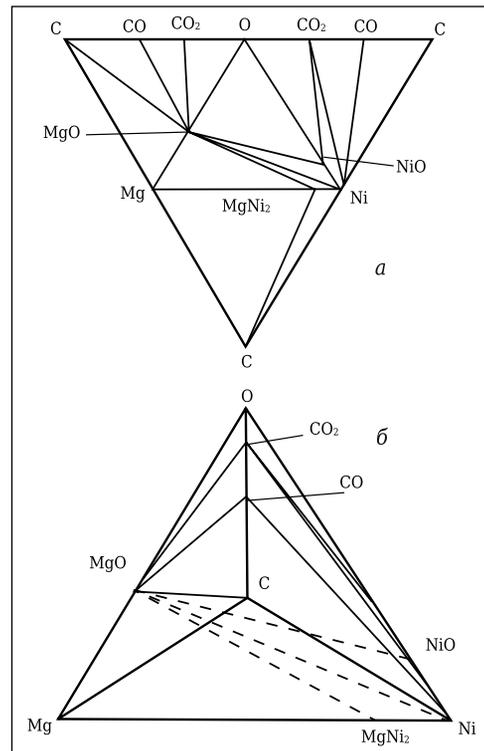


Рис. 10. Развернутый вид строения диаграммы состояния системы Mg–C–O–Ni (*a*) и субсолидусное строение этой диаграммы (*б*)

процессы при высоких температурах, обусловленные особенностями фазообразования в системе MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SiO<sub>2</sub>\*2.

В литературе имеются сведения о строении двойных подсистем исследуемой четырехкомпонентной оксидной системы [38]. В настоящее время о строении тройных подсистем также на-

\*2 Здесь и далее приняты сокращения: N — NiO, M — MgO, A — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S — SiO<sub>2</sub> (см. табл. 5).

коплена информация [37, 39, 40], которая позволяет анализировать ранее не исследовавшееся субсолидусное строение системы N–M–A–S. При исследовании характера субсолидусного строения системы N–M–A–S учтено присутствие в ней 6 бинарных и 4 тройных подсистем, включающих 4 простых оксида (N, M, A, S), 6 бинарных оксидов (NA, N<sub>2</sub>S, MA, MS, M<sub>2</sub>S, A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) и 2 тройных оксида (M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и M<sub>4</sub>A<sub>4</sub>S<sub>2</sub>). В исследовании применяли термодинамический анализ твердофазных реакций с расчетом для реперных температур T изменения свободной энергии Гиббса ΔG по стандартным значениям изменения энтальпии ΔH<sub>298</sub><sup>0</sup> и энтропии ΔS<sub>298</sub><sup>0</sup> соответствующих соединений с учетом температурной зависимости их теплоемкостей C<sub>p</sub> [36]. Для ортосиликата никеля коэффициенты в уравнении температурной зависимости теплоемкости рассчитаны по методике Б. Вуда и Д. Фрейзера [41]. Исходные данные для термодинамических расчетов сведены в табл. 5.

Изменение энергии Гиббса для реакции (30) указывает (табл. 6) на тенденцию к сосуществованию N<sub>2</sub>S и M, которой препятствует более высокая термодинамическая предпочти-

тельность сосуществования N и N<sub>2</sub>S по реакции (29). Результаты расчетов реакции (31) позволяют триангулировать подсистему N–M–A, в которой устанавливается наличие коннод N–MA и NA–MA. Триангуляция подсистемы N–A–S [39] подвергается авторами настоящей статьи корректировке в соответствии с тем, что сосуществование NA с S по реакции (33) менее термодинамически выгодно, чем A<sub>3</sub>S<sub>2</sub> с N<sub>2</sub>S по реакции (44), а стабильность конноды A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>–N<sub>2</sub>S (также опровергающей сосуществование NA с S) устанавливается по результатам расчета реакции (43). В дальнейшей тетраэдрации системы N–M–A–S эти обстоятельства авторами учтены. Анализ результатов расчета для обратной реакции (38) указывает на кажущуюся очевидность сосуществования N и M<sub>2</sub>A<sub>2</sub>S<sub>5</sub> до температуры примерно 1097 K, но этому противоречит более высокая термодинамическая вероятность взаимодействия этих фаз по реакции (40), по которой определяется стабильность конноды N<sub>2</sub>S–MA. Не подтверждается и стабильность трехфазной композиции NA, MS, S по реакции (39), так как более термодинамически вероятно сосуществование MA с N<sub>2</sub>S (реакция

Таблица 5. Термодинамические данные для соединений системы M–A–S–N

Обозначение (соединение)	–ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	Источ-ник	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , Дж/(моль·K)	Источ-ник	C <sub>p</sub> = a + b·10 <sup>-3</sup> T – c·10 <sup>5</sup> T <sup>-2</sup> , Дж/(моль·K)			
					a	b	c	источник
A (корунд)	1676,0577	[2]	50,92	[7]	115,02	11,8	35,06	[35]
S (α-кварц)	910,4383	[10]	41,46344	[10]	43,89016	1,00416	6,02496	[34]
MA (шпинель)	2300,7816	[8]	80,58384	[10]	153,9712	26,7776	40,91952	[34]
MS (клиноэстатит)	1548,9	[7]	67,86	[7]	102,7172	19,83216	26,27552	[36]
M <sub>2</sub> S (форстерит)	2171,9144	[8]	95,14	[7]	149,83	27,36	35,65	[35]
A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (муллит)	6816,9912	[9]	269,57512	[9]	454,29872	66,1072	125,3108	[21]
M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (кордиерит)	9158,3576	[8]	407,1032	[9]	601,78472	107,9472	161,5024	[21]
M <sub>4</sub> A <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (сапфирин)	11107,497	[2]	390,34172	[2]	654,23205	117,35512	175,57781	[37]
N (NiO)	239,74	[7]	37,99	[7]	46,78	8,46	0	[35]
NA (алюмоникелевая шпинель)	1915,4	[7]	92,5	[7]	159,2012	23,34672	30,7524	[34]
N <sub>2</sub> S (ортосиликат никеля)	1429,7	[7]	111,3	[7]	119,589	20,935	0	–
M (MgO)	601,7	[7]	26,94	[7]	48,982	3,138	11,439	[35]

Таблица 6. Результаты термодинамических расчетов

Реакция	Изменение энергии Гиббса, кДж/моль, при температуре, K				
	800	1000	1200	1300	1500
(29) 22N + M <sub>2</sub> S = N <sub>2</sub> S + 2M	15,723	10,436	3,476	-0,580	-9,771
(30) 2N + MS = N <sub>2</sub> S + M	-5,483	-10,515	-17,110	-20,943	-29,590
(31) N + MA = M + NA	23,540	24,530	25,024	24,131	24,191
(32) 4N + A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 3A + 2N <sub>2</sub> S	-90,427	-94,520	-101,739	-106,406	-117,684
(33) 3N + A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 3NA + 2S	-19,518	-21,586	-25,522	-28,116	-34,588
(34) 7N + A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 3NA + 2N <sub>2</sub> S	-96,639	-102,199	-110,773	-116,068	-128,483
(35) 4N + M <sub>4</sub> A <sub>4</sub> S <sub>2</sub> = 4NA + 2M <sub>2</sub> S	70,309	85,446	104,211	114,755	137,873
(36) 4N + M <sub>4</sub> A <sub>4</sub> S <sub>2</sub> + 2S = 4NA + 4MS	46,565	67,767	94,353	109,430	142,790
(37) 4N + M <sub>4</sub> A <sub>4</sub> S <sub>2</sub> = 2N <sub>2</sub> S + 4MA	7,598	11,018	14,9518	17,074	21,575
(38) 2N + M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> = 2NA + 2MS + 4S	9,440	3,880	-5,460	-11,458	-25,969
(39) 2N + M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> = 2NA + 2MS + 3S	-2,432	-4,959	-10,388	-14,121	-23,511
(40) 10N + M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> = 5N <sub>2</sub> S + 2MA	-176,117	-194,559	-220,592	-236,159	-271,909
(41) 16N + 2M <sub>2</sub> A <sub>2</sub> S <sub>5</sub> = 8N <sub>2</sub> S + M <sub>4</sub> A <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	-359,914	-400,135	-456,136	-489,390	-565,392
(42) 2N <sub>2</sub> S + M <sub>4</sub> A <sub>4</sub> S <sub>2</sub> = 4NA + 4MS	123,686	148,379	179,606	197,360	236,684
(43) A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 4NA = 7A + 2N <sub>2</sub> S	-82,145	-84,282	-89,692	-93,523	-103,287
(44) 2A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 3N <sub>2</sub> S = 6NA + 7S	76,646	77,747	76,828	75,616	71,666
(45) 2N + 2MS = M <sub>2</sub> S + N <sub>2</sub> S	-26,758	-31,576	-37,848	-41,474	-49,620
(46) 2NA + M <sub>2</sub> S = 2MA + N <sub>2</sub> S	-31,356	-37,214	-41,630	-48,826	-58,149

(46), см. табл. 6). Результаты расчетов остальных реакций табл. 6 несложны для анализа (в том числе при триангуляции подсистемы N–M–S) и в явном виде указывают направление протекания соответствующих процессов, что позволило установить [42] стабильные конноды для последующей тетраэдрации системы N–M–A–S.

Ортосиликат никеля ( $N_2S$ ) при его синтезе в ПУ-огнеупорах из взаимодействующих фаз сосуществует со всеми фазами в исследуемой системе N–M–A–S выше 1287 К, а при более низких температурах реагирует только с М. Соответственно,  $N_2S$  присутствует в элементарных тетраэдрах с максимальным суммарным объемом и имеет наибольшую вероятность существования, что свидетельствует о высокой стабильности  $N_2S$  в исследуемой системе. Высокая вероятность существования отмечается также [42] для MA,  $M_2S$  и N в области до 1287 К. При более высоких температурах ситуация изменяется и наряду с  $N_2S$  высока вероятность существования твердого раствора ( $M_4A_5$ ), M и кордиеритового твердого раствора ( $M_4A_5S_{10}$ ). Наиболее низкая вероятность существования отмечается у NA,  $A_3S_2$  и A во всем температурном интервале. В низкотемпературной области максимальный объем занимает элементарный тетраэдр N–M–MA– $M_2S$ , представленный четырехфазной комбинацией огнеупорных соединений.

Вторым по занимаемому объему является также элементарный тетраэдр с огнеупорными соединениями в его вершинах N– $N_2S$ –MA– $M_2S$ . Несмотря на то что объем элементарного тетраэдра N–M–MA– $M_2S$  максимален и степень его асимметрии невелика (т. е. имеются очевидные предпосылки для исключения высокой точности дозировки исходных компонентов при синтезе материалов с прогнозированием их фазового состава в концентрационной области этого тетраэдра), необходимо учитывать возможности химического взаимодействия NiO с  $M_2S$  [42] и соответствующих негативных структурных изменений. Но с учетом содержания Ni в комплексном антиоксиданте в количестве 0,25–0,75 % (а SiC, который может окислиться в  $SiO_2$ , только в количестве долей процента) это взаимодействие практически невозможно. В высокотемпературной области максимальный объем в системе занимают вышеотмеченные элементарные тетраэдры, которые представлены огнеупорными фазами и имеют сравнительно низкую асимметрию.

Установленные характеристики субсолидусного строения системы N–M–A–S (рис. 11) позволяют прогнозировать фазовый состав ПУ-материалов, в составе которых применен комплексный антиоксидант Al + SiC + Ni(NiO), прекурсором трех последних соединений которого являются модификаторы ФФС и графита. Учитывая то, что комплексный антиоксидант вводили в состав ПУ-образцов в количестве не более 2 %, в

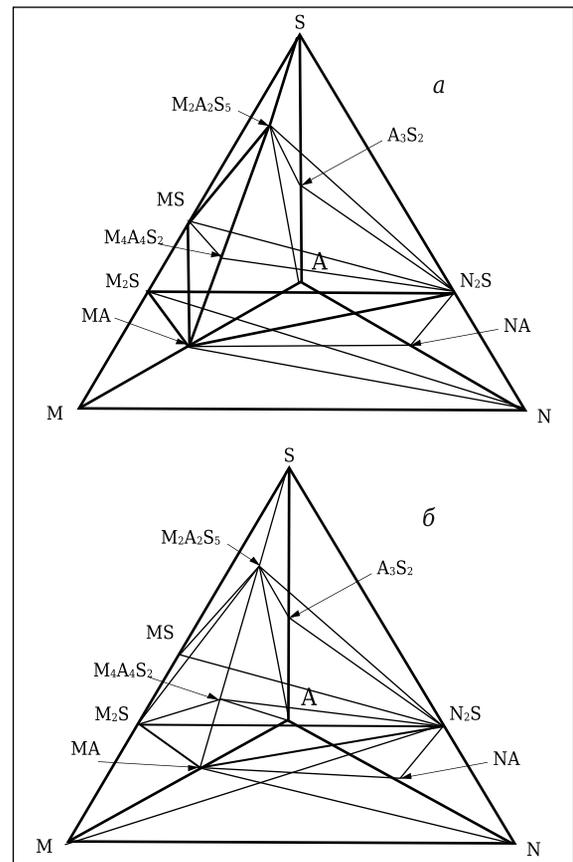


Рис. 11. Субсолидусное строение системы N–M–A–S до 1287 К (а) и выше 1287 К (б)

в процессе службы выше 1287 К сосуществующими фазами будут M, MA, N, а также  $N_2S$  (в случае его синтеза при очень малом содержании модифицирующей добавки ФФС в виде тетраэтоксисилана).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении органо-неорганического комплекса, включающего алкоксид кремния и неорганические или органические соли никеля, в состав ПУ-огнеупора с обычно используемым антиоксидантом (Al) создается комплексный антиоксидант Al + SiC + Ni(NiO), компоненты которого сосуществуют с периклазом и углеродом и могут использоваться для защиты ПУ-огнеупоров от окисления. Иначе говоря, совместно с Al добавки, введенные в качестве модификаторов ФФС и графита, сначала будут превращаться в SiC и Ni, которые окисляются сами, предохраняя графит от окисления, превращаясь в оксиды  $SiO_2$  и NiO. В образовавшейся четырехкомпонентной системе N–M–A–S периклаз сосуществует со шпинелью и оксидом никеля до 1287 К, а выше 1287 К и с  $N_2S$ . Однако, учитывая преобладающее количество образующейся шпинели над, возможно, синтезирующейся в весьма малых количествах фазой  $N_2S$  (которая может сосуществовать с 11 фазами в системе), в

процессе службы ПУ-огнеупора с комплексным антиоксидантом будут наблюдаться улучшение его физико-механических свойств и повышение стойкости к металлу и шлаку именно благодаря синтезу шпинели.

**Библиографический список**

1. **Окке, С.** Характеристика окислительных процессов в углеродсодержащих огнеупорных материалах для металлургии / С. Окке, С. Андре, Ж.-П. Эраув [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 1. — С. 55–60.
2. **Кривокорытов, Е. В.** Высокоуглеродистые связующие в технологии огнеупорных изделий и коррозионностойкой керамики / Е. В. Кривокорытов, А. Г. Гурьев, Б. И. Поляк // Стекло и керамика. — 1998. — № 5. — С. 12–15.
3. **Пат. 5438026 США, МПК<sup>7</sup> С 04 В 35/01, С 04 В 35/66.** Magnesite-carbon refractories and shapes made there from with improved thermal stress tolerance / Slusser W.; заявитель и патентообладатель «Indresco» Inc. — № 19910232381; заявл. 25.04.91; опубл. 01.08.95.
4. **Taffin, C.** The behaviour of the metal additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories / C. Taffin, J. Poirier // Interceram. — 1994. — Vol. 43, № 5. — P. 458–460.
5. **Sadrnezhaad, S. K.** Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory / S. K. Sadrnezhaad, Z. A. Nemati, S. Mahshid [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 509–515.
6. **Семченко, Г. Д.** Неформованные огнеупоры композиции Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C; 2-е изд., испр. и доп. / Г. Д. Семченко, Л. А. Анголенко, В. В. Повшук, А. С. Катюха; под ред. Г. Д. Семченко. — Харьков: Граф-ИКС, 2015. — 220 с.
7. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М.: Интернет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
8. **Бамбуров, В. Г.** Антиоксиданты в углеродсодержащих огнеупорах / В. Г. Бамбуров, О. В. Синцова, В. П. Семянников [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 2. — С. 2–5.
9. **Бамбуров, В. Г.** Антиокислители в углеродсодержащих огнеупорах / В. Г. Бамбуров, О. В. Синцова // Химия твердого тела, структура и применение новых неорганических материалов. — 1998. — № 2. — С. 66–72.
10. **Пат. 19954893 Германия, МПК<sup>7</sup> С 04 В 35/66.** Углеродсодержащий огнеупор с повышенной стойкостью к окислению и способ его изготовления / Varhta Peter, Jansen Helge; заявитель и патентообладатель «Refractech Holding, GmbH & Co. KG». — № 19954893; заявл. 15.11.99; опубл. 17.05.05.
11. **Sadrnezhaad, S. K.** Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks / S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, V. Hashemi [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1308–1316.
12. **Кащеев, И. Д.** Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий / И. Д. Кащеев, Л. В. Серова // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 118–120.
13. **Kashcheev, I. D.** Interaction between aluminum and periclase-carbon components / I. D. Kashcheev, L. V. Serova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 2. — P. 125–127.

13. **Очагова, И. Г.** Периклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки кислородных конвертеров, дуговых печей и агрегатов внепечной обработки стали / И. Г. Очагова // Новости черной металлургии за рубежом. — 1995. — № 1. — С. 137–149.
14. **Hiroyuki, S.** Trends of refractories for BOF / S. Hiroyuki, K. Yukinobu // Shinagawa technical report. — 1997. — Vol. 40. — P. 51–62.
15. **Тада, Х.** Влияние алюминия на уплотнение структуры магнезиально-углеродистых огнеупорных изделий / Х. Тада, О. Номура, Х. Нисую // Тайкабуцу. — 1995. — Т. 2, № 2. — С. 60–65.
16. **Хрущев, М. С.** Термодинамическое исследование системы Al-O-C при высоких температурах / М. С. Хрущев // Изв. АН СССР. Металлы. — 1969. — № 6. — С. 46–49.
17. **Филиненко, Н. Е.** Об оксикарбидах алюминия / Н. Е. Филиненко, И. В. Лавров, С. В. Андреев // ДАН СССР. — 1959. — Т. 124, № 1. — С. 155–158.
18. **Водопьянов, А. Г.** О кинетике и механизме взаимодействия окиси алюминия с углеродом / А. Г. Водопьянов, А. В. Серебрякова, Г. Н. Кожевникова // Изв. АН СССР. Металлы. — 1982. — № 1. — С. 43–47.
19. **Куликов, И. С.** Термодинамика карбидов и нитридов: справочник / И. С. Куликов. — Челябинск: Металлургия, 1988. — 320 с.
20. **Борисенко, О. Н.** Термодинамическая оценка фазообразований в системе MgO-C-Al / О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник // Современные проблемы термодинамики и теплофизики: Всероссийская конф., посвященная 110-летию со дня рождения чл.-корр. АН СССР П. Г. Стрелкова, 1–3 декабря 2009 г.: тез. докладов. — Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2009. — С. 57, 58.
21. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев: Наукова думка, 1970. — 544 с.
22. **Климов, В. Л.** Термодинамические свойства оксикарбидов алюминия: согласование с диаграммой состояния Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> / В. Л. Климов, Г. А. Бергман, О. К. Карлина. — [http://thermophysics.ru/pdf\\_doc/Klimov\\_dr.doc](http://thermophysics.ru/pdf_doc/Klimov_dr.doc)
23. **Лидин, Р. А.** Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
24. **Рипан, Р.** Неорганическая химия. В 2 т. Т. 2. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. — М.: Мир, 1972. — 872 с.
25. **Угай, Я. А.** Неорганическая химия / Я. А. Угай. — М.: Высшая школа, 1989. — 463 с.
26. **Куликов, И. С.** Термодинамика оксидов / И. С. Куликов. — М.: Металлургия, 1986. — 344 с.
27. **Третьяков, Ю. Д.** Химия нестехиометрических окислов / Ю. Д. Третьяков. — М.: МГУ, 1974. — 364 с.
28. **Чекушкин, В. С.** Термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфатных соединений / В. С. Чекушкин, Н. В. Олейникова // J. of Siberian Federal University, Engineering and Technologies. — 2008. — № 1. — P. 58–67.
29. **Михаилиди, А. М.** Получение частиц никеля в матрице гидроцеллюлозной пленки, активированной растворами щелочей / А. М. Михаилиди, Н. Е. Котель-

никова, Н. П. *Новасив* // Химия растительного сырья. — 2010. — № 3. — С. 21–28.

30. **Семченко, Г. Д.** Создание комплексного антиоксиданта-модификатора жидкой фенолформальдегидной смолы для повышения стойкости периклазоуглеродистых огнеупоров / Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Д. А. Бражник [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 21–24.

**Semchenko, G. D.** Creation of a combined liquid phenolformaldehyde antioxidant-modifier for improving periclase-carbon refractory life / G. D. Semchenko, V. V. Povshuk, D. A. Brazhnik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 644–647.

31. **Рябин, В. А.** Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Смит. — Л.: Химия, 1972. — 392 с.

32. **Пащенко, А. А.** Теория цемента / А. А. Пащенко. — Киев: Будивельник, 1991. — 165 с.

33. **Мельник, М. Т.** Огнеупорный бетон на основе глиноземистого цемента с добавкой активного глинозема / М. Т. Мельник, Н. Н. Шаповалова // Огнеупоры. — 1974. — № 10. — С. 56, 57.

34. **Кубашевский, О.** Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С. Б. Олкокк. — М.: Metallurgia, 1982. — 392 с.

35. **Третьяков, Ю. Д.** Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М.: Химия, 1978. — 60 с.

36. **Бабушкин, В. И.** Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. — М.: Стройиздат, 1986. — 406 с.

37. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. В 3 вып. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / Н. А. Торопов, В. И. Барзаковский, В. В. Лапин [и др.]. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. — 448 с.

38. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. В 3 вып. Вып. первый. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. — 822 с.

39. **Phillips, B.** Phase equilibria in the system NiO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / B. Phillips, J. J. Hutta, I. Warshaw // J. Am. Ceram. Soc. — 1963. — Vol. 46, № 12. — P. 579–583.

40. **Логвинков, С. М.** Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобызева, В. И. Бабушкин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 12. — С. 9–15.

41. **Вуд, Б.** Основы термодинамики для геологов / Б. Вуд, Д. Фрейзер. — М.: Мир, 1981. — 184 с.

42. **Кобызева, Д. А.** Термодинамические аспекты фазообразования композитов в системе MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–NiO / Д. А. Кобызева, С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. С. Логвинков // Вестник БГУ им. В. Г. Шухова. — Науч.-теор. журнал: материалы Международного конгресса «Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии». — 2003. — № 5. — С. 139–141. ■

Получено 17.06.16

© Г. Д. Семченко, О. Н. Борисенко, Д. А. Бражник, С. М. Логвинков, В. В. Повшук, И. Ю. Шутеева, Л. А. Анголенко, Н. С. Чопенко, О. А. Васюк, 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>

УДК 666.762.3:669.162.266.233(55)

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ D-optimal ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВОЙ НАБИВНОЙ СМЕСИ СИСТЕМЫ $MgO-SiO_2-SiC-C$ ДЛЯ ЖЕЛОБОВ ДОМЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Для разработки набивной смеси применена методика D-optimal, которая гарантирует содержание в новом типе набивной смеси оптимального количества углеродсодержащего сырья — карбида кремния, графита и пека. По специальной программе были изготовлены 16 образцов различного состава, а затем оценена их прочность в высушенном и обожженном состоянии. Были исследованы 12 моделей для подбора оптимального состава. В модели, в которой уровень желаемых свойств достиг 78,5 %, содержалось 11,7 мас. % карбида кремния, 2,6 мас. % графита и 5,7 мас. % пека. Это оптимальный состав набивной массы системы  $MgO-SiO_2-SiC-C$ .

**Ключевые слова:** набивная смесь, методика D-optimal, желоба доменной печи, программное обеспечение.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы было проведено множество исследований по монолитным огнеупорам для литейного двора доменных печей, включающего главный желоб, желоба для выпуска чугуна и шлака, скиммерную плиту. Футеровка главного желоба подвергается окислению шлаком и коррозии от воздействия шлака и  $FeO$  металла, термическому и механическому отслаиванию, абразивному воздействию расплавленного металла и шлака [1–3]. Главный желоб расположен между выпускным отверстием и скиммерной плитой. Из-за разницы плотности шлака и расплавленного чугуна [4] шлак проходит через верхнюю часть желоба (шлаковый пояс), а металл — через его нижнюю часть (зона металла). Когда шлак и расплавленный чугун достигают скиммерной плиты, потоки разделяются и направляются к шлаковой канавке и желобу для выпуска чугуна [3, 4]. При разработке огнеупоров для главного желоба учитываются конкретные условия эксплуатации шлакового пояса и зоны металла. Для футеровки желоба для выпуска чугуна и шлаковой канавки обычно применяют набивные массы. В последнее десятилетие в литейном дворе доменных печей широко используют монолитные огнеупоры системы  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  [5, 6]. В качестве алюмосиликатного сырья в монолитных огнеупорах

применяют табулярный глинозем, плавленный корунд, кальцинированный боксит, синтезированный муллит и шамот, в качестве углеродного сырья — графит, пек, сажу и антрацит [6].

При производстве чугуна в доменных печах шлак является основным или нейтральным, а алюмосиликатные материалы являются кислыми или нейтральными, в результате чего коррозия может ускоряться. Кроме того, высокоглиноземистые материалы дороже, чем магнезиальносилкатные высокой степени чистоты [7]. Авторы настоящей статьи с использованием методики D-optimal разработали набивную смесь системы  $MgO-SiO_2-SiC-C$ . Методика дает возможность изготавливать образцы таким образом, чтобы их свойства зависели от пропорции сырьевых материалов, причем содержание сырьевых материалов равно определенному числу [8–10]. Для моделирования смесей используют две компьютерные программы: minitab и design-expert. В настоящем исследовании использовали программу design-expert [11].

### МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В программе design-expert существуют четыре модели для отбора образцов: линейные (Liner), квадратичные (Quadratic), кубические (Cubic) и специальные кубические (Special Cubic). Разница между этими моделями заключается в степени их свободы и количестве требуемых образцов. Степень свободы моделей — это количество переменных величин, способных воздействовать на свойства образцов [10, 11]. Для эксперимента с более высокой степенью свобо-



Э. Салахи  
E-mail: e-salahi@merc.ac.ir

ды следует подбирать большее количество образцов для того, чтобы оценить их качество. При использовании модели Linear берут 13 образцов, модели Quadratic — 16, модели Cubic — 20, модели Special Cubic — 20 образцов или более [11]. Авторы использовали модель Quadratic, так как количественное соотношение сырьевых материалов и окисление углеродистых материалов могут влиять на свойства образцов. Известно, что количество углеродистого материала может изменяться в пределах 2–8 мас. % при использовании графита и пека и в пределах 4–16 мас. % при использовании карбида кремния. В этом случае можно получить хорошие физические, механические и термомеханические свойства. Общее количество углеродных материалов 20 мас. % [12]. Плотноспеченный магнезит, кальцинированный змеевик, хлорит магния и микросилика были взяты в качестве оксидного сырья. Их содержание составило 70 мас. % общей массы набивной смеси. Плотноспеченный магнезит и кальцинированный змеевик использованы для формирования структуры набивной массы.

Гранулометрический состав массы мельче 5 мм. При нагреве набивной массы в процессе эксплуатации в кальцинированном змеевике образуется форстерит *in situ*. Хлорит магния и микросилику применяют для однородного состояния массы после перемешивания, причем при этом образуется легкоплавкая фаза, что ускоряет спекание и образование форстерита *in situ*. Микросилика способствует снижению пористости, благодаря чему повышаются кажущаяся плотность и предел прочности при сжатии материала. В ходе разработки образцов использовали диаграмму состояния системы MgO–SiO<sub>2</sub>. Из рис. 1 видно, что для нейтральных и основных магнезиальносиликатных огнеупоров химический состав следует подбирать из форстерита 2MgO·SiO<sub>2</sub> и периклаза.

Форстерит является промежуточным соединением в диаграмме системы MgO–SiO<sub>2</sub>. Он имеет призматическую кристаллографическую систему кристалла, пространственную группу *Pbnm*, параметры кристаллической структуры: *a* = 4,754 Å, *b* = 10,19 Å и *c* = 5,19 Å [13]. Форстерит характеризуется высокой температурой плавления (1910 °С), отличным показателем сопротивления ползучести при высоких температурах, низкой теплопроводностью и высокой коррозионной стойкостью к воздействию расплавленного чугуна, а также основного и нейтрального шлака. Благодаря этому форстерит является подходящим материалом для изготовления набивных масс для футеровки шлаковой канавки и желоба для выпуска чугуна доменной печи [14, 15]. На основании химического состава форстерита, содержащего 57 мас. % MgO, разработан состав образцов таким образом, чтобы получить стехиометрическое количество MgO

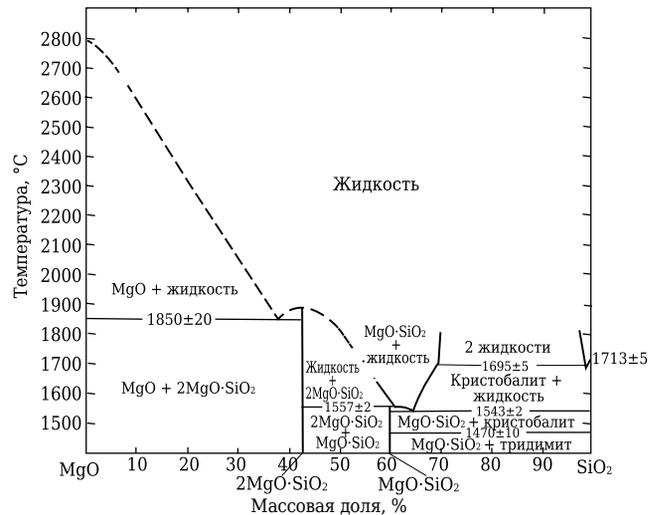


Рис. 1. Диаграмма состояния системы MgO–SiO<sub>2</sub>

в форстерите. При изготовлении образцов использовали весы с точностью 1 г и смеситель «Hobart». Сырьевые компоненты перемешивали насухо в течение 10 мин при частоте вращения емкости 100 об/мин. При влажном перемешивании к сухой смеси добавляли 10 мас. % мелассы (черной патоки), и процесс перемешивания продолжался еще 5 мин до достижения гомогенного состояния смеси. Образцы были сформованы на гидравлическом прессе под давлением 10 МПа. Было изготовлено 6 образцов в виде цилиндров высотой и диаметром 5 см для определения физических свойств при одинаковых условиях. Разница между 16 образцами заключалась в количестве карбида кремния, графита и пека. В табл. 1 приведен состав 16 образцов, подобранный по методике составления смесей D-optimal.

Все 6 образцов были высушены при 175 °С в течение 2 ч, 3 из них были обожжены в коксо-

Таблица 1. Состав 16 образцов, подобранный по методике составления смесей D-optimal

Образец	Содержание, мас. %		
	SiC	графит	пек
1	11	5	4
2	13	2	5
3	9	6	5
4	16	2	2
5	10	8	2
6	6	7	7
7	7	5	8
8	10	2	8
9	7	8	5
10	4	8	8
11	12	4	4
12	10	6	4
13	10	5	5
14	13	5	2
15	8	6	6
16	14	3	3

\* Все образцы содержат, мас. %: плотноспеченный магнезит 25, кальцинированный змеевик 28, хлорит магния 15, микросилика 3.

вой колоше в течение 2 ч при 1100 °С и скорости нагрева 5 °С/мин. Предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  высушенных и обожженных образцов определен с точностью  $\pm 0,1$  МПа.

Для разработки оптимального состава образца оценивали 12 моделей уравнений, разница между которыми заключалась в способах подбора химического состава и анализе результатов. Критерии оптимального образца с разрабатываемой шихтой по методике D-optimal следующие: минимальный, максимальный и средний показатели  $\sigma_{сж}$  образцов в обожженном состоянии должен соответствовать минимальному, а образцов в высушенном состоянии — максимальному или в диапазоне показателей  $\sigma_{сж}$ . Если максимальным является только показатель  $\sigma_{сж}$  образца в высушенном состоянии, это не является оптимальным решением для данного типа набивных масс при их использовании в реальных условиях эксплуатации. Еще один критерий подбора оптимального состава — минимальный уровень распространения ошибки — propagation of Error (POE). Более подробное описание методики D-optimal можно получить в публикациях [8], [11].

**СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Химический состав сырья (стандарт ASTM C547), используемого для изготовления образцов, приведен в табл. 2, рентгенограммы показаны на рис. 2.

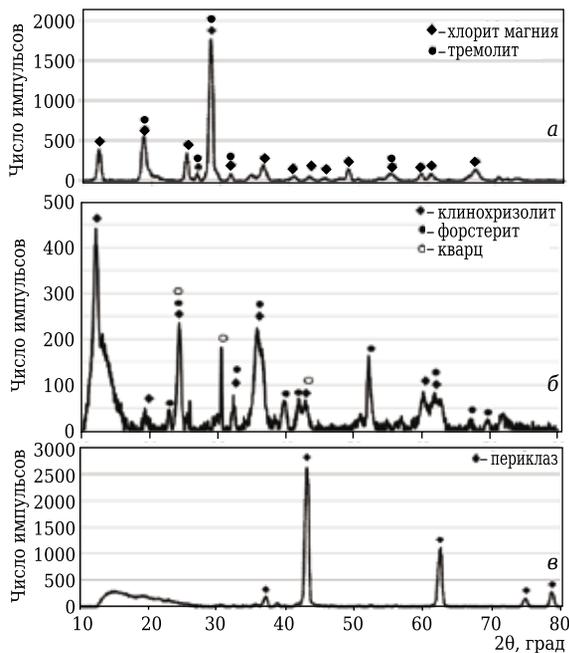


Рис. 2. Дифрактограммы хлорита магнезия (а), кальцинированного змеевика (б) и плотноспеченного магнезита (в)

Таблица 2. Химический состав сырья, использованного для изготовления образцов, %

Материал	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	$\Delta m_{прк}$
Хлорит магнезия	30,12	3,85	2,10	2,28	0,05	53,68	0,04	0,01	7,72
Кальцинированный змеевик	49,60	0,38	0,56	8,92	–	38,68	0,024	0,012	1,46
Плотноспеченный магнезит	94,85	0,21	1,19	0,54	–	2,75	0,03	0,14	0,32
Микросилика	0,68	0,31	0,36	0,60	–	96,10	0,22	0,23	1,50

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

**Прочность при сжатии образцов в высушенном и обожженном состоянии**

В табл. 3 представлены показатели  $\sigma_{сж}$  образцов в высушенном и обожженном состоянии.

**Прогноз химического состава и  $\sigma_{сж}$  образцов по 12 моделям составления рецепта**

В табл. 4 приведены состав и  $\sigma_{сж}$  образцов. Состав образцов разработан по 12 моделям по методике прогнозирования состава D-optimal.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Из табл. 3 и 4 видно, что образцы из сырья с более высоким содержанием летучих веществ, такого как пек и графит, обладают меньшим  $\sigma_{сж}$  при высоких температурах (1100 °С), но пек с низкой температурой плавления (~140 °С) смачивает поверхность частиц матрицы набивной массы. Поэтому высушенные образцы демонстрируют улучшение свойств по мере увеличения содержания в них пека. В 12 рассмотренных моделях прогнозируется различное содержание карбида кремния, графита и пека. Для выбора оптимальной модели необходимо ориентироваться на разработку массы желаемого качества. Из табл. 4 видно, что модель 5 дает наибольшую гарантию получения желаемых свойств и имеет наивысший показатель  $\sigma_{сж}$  образцов в обожженном состоянии. Поэтому был выбран оптимальный состав, подобранный с помощью модели 5. Для доказательства точности этого

Таблица 3. Показатели  $\sigma_{сж}$  образцов 1–16 в высушенном и обожженном состоянии

Образец	$\sigma_{сж}^*$ образца в высушенном состоянии, МПа	$\sigma_{сж}^*$ образца в обожженном состоянии, МПа
1	18,1; 19,7; 22,7	5,8; 6,5; 7,0
2	20,2; 21,5; 22,3	5,2; 6,0; 6,4
3	17,8; 18,4; 19,3	5,2; 5,9; 6,4
4	18,8; 19,3; 20,1	6,8; 7,1; 7,4
5	13,5; 13,8; 14,3	6,0; 6,3; 6,7
6	16,8; 18,0; 19,4	6,4; 6,6; 6,9
7	19,0; 20,3; 21,9	5,8; 5,9; 6,1
8	14,4; 14,9; 15,3	6,5; 6,8; 7,0
9	14,5; 15,3; 15,9	6,0; 6,3; 6,5
10	16,8; 17,2; 17,9	5,6; 6,0; 6,2
11	14,1; 15,4; 16,6	6,5; 6,7; 6,8
12	15,1; 15,7; 16,7	6,2; 6,5; 6,8
13	16,9; 17,4; 17,9	6,6; 6,9; 7,1
14	13,6; 14,2; 14,9	6,2; 6,7; 7,2
15	13,1; 15,6; 18,3	6,1; 6,3; 6,6
16	9,6; 10,7; 11,3	6,0; 6,2; 6,5

\* Указаны минимальные, средние и максимальные значения соответственно.

Таблица 4. Состав и  $\sigma_{сж}$  образцов, разработанных по 12 моделям

Модель	Прогнозируемое содержание, %			Прогнозируемый показатель $\sigma_{сж}^*$ , МПа, образца		Вероятность достижения желаемых свойств с помощью используемой модели, %
	SiC	графит	пек	высушенного	обожженного	
1	10,6	3,0	6,4	16,33; 17,16; 18,52	6,00; 6,41; 6,68	76,0
2	11,0	3,0	6,0	16,36; 17,19; 18,54	5,99; 6,42; 6,69	74,0
3	11,4	3,7	4,9	15,66; 16,56; 17,65	6,01; 6,45; 6,76	75,2
4	11,6	3,4	5,0	15,84; 16,74; 17,85	6,00; 6,45; 6,75	71,4
5	11,7	2,6	5,7	16,22; 17,07; 18,39	5,95; 6,44; 6,77	78,5
6	11,8	2,5	5,7	16,25; 17,07; 18,38	5,95; 6,44; 6,77	76,2
7	11,5	3,7	4,8	15,49; 16,40; 17,48	6,00; 6,45; 6,75	75,6
8	11,5	3,5	5,0	15,64; 16,56; 17,66	5,99; 6,44; 6,74	72,8
9	10,5	2,9	6,6	16,92; 17,70; 19,10	5,89; 6,34; 6,62	73,0
10	11,25	2,25	6,5	17,18; 17,85; 19,14	5,83; 6,39; 6,67	71,3
11	11,0	4,0	5,0	15,78; 16,70; 17,89	5,91; 6,38; 6,74	71,9
12	11,2	3,6	5,2	16,06; 16,99; 18,19	5,89; 6,38; 6,73	68,5

\* Указаны минимальные, средние и максимальные показатели соответственно.

предположения были изготовлены 6 образцов при тех же условиях, при которых были изготовлены 16 образцов. Они таким же образом были высушены и обожжены, определен их  $\sigma_{сж}$  на приборе для определения предела прочности при сжатии. Предел прочности при сжатии контрольного образца в высушенном и обожженном состоянии, выбранного по модели 5, приведен ниже:

Показатель $\sigma_{сж}$ образца в высушенном состоянии, МПа:	
минимальный.....	16,50
средний.....	17,40
максимальный.....	18,10
Показатель $\sigma_{сж}$ образца в обожженном состоянии, МПа:	
минимальный.....	6,40
средний.....	7,10
максимальный.....	7,70

Как видно, показатели  $\sigma_{сж}$  высушенных и обожженных образцов, замеренные на приборе, очень близки. Иногда они даже выше спрогнозированных показателей, полученных с помощью методики D-optimal. На основании проведенного исследования сделан вывод, что оптимальный химический состав набивной массы для футеровки желобов для выпуска чугуна доменной печи в системе MgO–SiO<sub>2</sub>–SiC–C с добавкой 2–8 мас. % пека и графита и 4–16 мас. % карбида кремния (если судить по показателям  $\sigma_{сж}$  высушенных и обожженных образцов) такой: 11,7 мас. % карбида кремния, 2,6 мас. % графита и 5,7 мас. % пека. Есть смысл подобрать еще более точный химический состав данного типа набивной массы с помощью методики D-optimal путем замеров не только предела прочности

при сжатии, но и предела прочности при изгибе, кажущейся плотности, открытой пористости и коррозионной стойкости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Методика подбора состава шихты D-optimal подходит для разработки новых видов набивных масс для желобов доменных печей.
- Свойства набивной массы зависят от соотношения сырьевых материалов и окисления углеродсодержащих материалов при высоких температурах, поэтому при разработке набивных масс использовали квадратичную модель.
- Увеличение количества летучих сырьевых материалов, таких как графит и пек, ведет к снижению прочности при высоких температурах.
- Поскольку графит обладает смазывающим действием, при увеличении его количества происходит проскальзывание частиц, в результате чего прочность материала в высушенном состоянии снижается. Основная цель использования графита состоит в повышении термостойкости и коррозионной стойкости к воздействию шлака и расплава металла.
- Предел прочности при сжатии повышается при увеличении количества пека, поскольку он обладает низкой температурой плавления и смачивает поверхность частиц набивной массы, соединяя их между собой.
- Карбид кремния повышает прочность материала в высушенном и обожженном состоянии, поскольку действует как наполнитель.

### Библиографический список

1. **Pilli, V.** Study on the alumina – silicon carbide – carbon based trough castable / V. Pilli, R. Sarkar, S. K. Pal // Department of Ceramic Engineering. Rourkela, India: National Institute of Technology, 2015.
2. **Wang, Z.** Monolithic refractories in casting house of blast furnace / Z. Wang, X. Cao, H. Shi, S. Wang, H. Zhang // 8th India International Refractory Congress, Kolkata India, 2010. — P. 249–258.
3. **Chang, P. L.** Effect of additives on the properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC–C blast furnace runner materials / P. L. Chang, L. Y. Wu, Y. C. Pan // Proceedings of the 55th International Colloquium on Refractories, 16–19 2012, Aachen, Germany.
4. **Prompt, N.** High temperature mechanical characterization of an alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough. Part I. General context / N.

- Prompt, E. Ouedraogo // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 2859–2865.
5. **Luz, A. P.** Effect of  $Al_4SiC_4$  on the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  refractory castables performance / A. P. Luz, M. M. Miglioli, T. M. Souza [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 3791–3800.
6. **Borzov, D. N.** Development of low cement castables of the  $Al_2O_3-SiC-C$  system / D. N. Borzov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2002. — Vol. 43, № 3/4. — P. 141–144.
7. **Braulio, M. A. L.** Basic slag attack of spinel-containing refractory castables / M. A. L. Braulio, A. G. T. Martinez, A. P. Luz [et al.] // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37. — P. 1935–1945.
8. **Hoang, P.** Springer Handbook of Engineering Statistics / P. Hoang. — New Jersey : Springer-Verlag London Limited, 2006.
9. **Zhu, L.** A D-optimal design for estimation of parameters of an exponential-linear growth curve of nanostructures / L. Zhu, T. Dasgupta, Q. Huang // University of Southern California, Department of Statistics. Los Angeles, USA: Harvard University, 2010.
10. **Triefenbach, F.** The D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm / F. Triefenbach, J. Börstler, T. Stehling // Department of Engineering and Business Sciences. UMEA, Sweden : Department of Computing Science. — 2008.
11. **Anderson, M. J.** Computer-aided tools for optimal mixture design / M. J. Anderson, P. J. Whitcomb. — Minneapolis : Stat-Ease, Inc., 1999.
12. **Ye, F.** High temperature mechanical properties of bauxite-based SiC-containing castables / F. Ye, M. Rigaud, X. Liu, X. Zhong // Ceram. Int. — 2004. — P. 801–805.
13. **Adriana, M.** Research and development of new nanomaterials based on magnesium silicates. PhD Thesis, University of Cluj-Napoca. — 2013.
14. **Jing, L.** Synthesis process of forsterite refractory by iron ore tailings / L. Jing, W. Qi, L. Jihui, L. Peng // J. Environ. Sci. — 2009. — P. 92–95.
15. **Cheng, T. W.** A Study of synthetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting / T. W. Cheng, Y. C. Ding, J. P. Chiu // Miner. Eng. — 2002. — Vol. 15. — P. 271–275. ■

Получено 03.05.16

© А. Дж. Никхах, Э. Салахи, М. Разави, 2017 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнетит»), 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**12<sup>th</sup> International Exhibition & Conference**  
29 - 31 August 2018  
Pragati Maidan, New Delhi, India



CO-SPONSORED BY  
Ministry of Steel  
Ministry of Mines  
Ministry of Earth Sciences  
Ministry of External Affairs  
Ministry of Micro Small & Medium Enterprises  
Department of Commerce  
Ministry of Heavy Industries and Public Enterprises  
Council of Scientific & Industrial Research  
GOVERNMENT OF INDIA

**MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)**

**12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности**

29–31 августа 2018 г.  
г. Дели, Индия

**Тематика:**

- оборудование и технологии для производства металлов
- сталелитейное оборудование
- прокатные станы
- производство алюминия, меди, цинка, свинца
- производства нержавеющей стали
- производство труб и трубопроводов
- производство и обработка листового металла
- огнеупоры
- оборудование и технологии для горнодобывающей промышленности
- подъемно-транспортное оборудование
- технологии металлообработки
- оборудование для литья, формовки иковки металлов
- обработка поверхностей и защита от коррозии
- оборудование и технологии для сварки и резки
- системы автоматизации
- контрольно-измерительное оборудование
- технологии безопасности и средства защиты и др.

<http://www.mmmm-expo.com/>

Д. х. н. А. В. Беляков (✉), Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин

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

УДК 666.3-127.017:539.217.5

## ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОПЛАВЛЕННОГО КОРУНДА С ФАРФОРОВОЙ СВЯЗКОЙ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Получены пористые проницаемые материалы из электроплавленого корунда дисперсностью 2–3 и 0,5 мм со связкой из фарфоровой массы. Соотношения в наполнителе фракций 2–3 и 0,5 мм: 0/95, 35/60, 40/55, 45/50, 50/45 и 95/0. Образцы прессовали под давлением 25, 50 и 100 МПа и обжигали при 1350 и 1450 °С. Предел прочности при изгибе спеченных образцов от 1,9 до 15,3 МПа, открытая пористость от 17 до 26 %, коэффициент газопроницаемости монофракционных составов от 1,19 до 3,27 мкм<sup>2</sup>, двухфракционных от 0,21 до 3,01 мкм<sup>2</sup>. Полученная пористая проницаемая керамика перспективна для использования в виде фильтров и подложек керамических мембран.

**Ключевые слова:** пористая проницаемая керамика, электроплавленый корунд (ЭПК), керамические фильтры, коэффициент газопроницаемости.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время для тонкой очистки жидкостей и газов все больше используют технологии мембранного разделения. Наиболее перспективными являются композиционные мембраны, которые состоят из пористой подложки, придающей необходимую прочность всему материалу, и тонкого поверхностного селективного слоя, обеспечивающего необходимую степень разделения. Пористые керамические материалы широко используют в качестве носителей катализаторов в процессах окисления, гидрирования и дегидрирования при высоких температурах, переработки сырья в коррозионно-агрессивных условиях, при эндо- и экзотермических реакциях. Для этого часто используют различные корундовые материалы, которые обладают высокой химической инертностью. Регулирование пористой структуры определяет пригодность этих керамических материалов для различных применений [1–5].

В статье [6] приведены результаты исследования влияния соотношения двух фракций (2–3 и 0,5 мм) электроплавленого корунда (ЭПК) с постоянным содержанием фарфоровой связки из массы ПФЛ-1 (5 %) на свойства пористой керамики. Цель настоящей работы — получение пористой проницаемой керамики на основе ЭПК с высокой газопроницаемостью. Для использования в качестве фильтрующих элементов наиболее пригодны по-

ристые материалы с узким распределением пор по размерам и их средним размером 10–120 мкм [7].

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали форму и размеры образцов, составы и методики, описанные в статье [6]. В качестве наполнителя брали ЭПК F20 (0,5 мм) и F100 (2–3 мм), в качестве связки — порошок фарфоровой массы (гжельская фарфоровая масса марки ПФЛ — полуфарфор литейный [8]). Химический состав ПФЛ-1, мас. %: SiO<sub>2</sub> 67,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21,8, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,47, TiO<sub>2</sub> 0,5, CaO 0,45, MgO 0,3, K<sub>2</sub>O 1,7, Na<sub>2</sub>O 0,9; Δ*m*<sub>нрк</sub> 6,8. По сравнению с ЭПК размер частиц в массе намного меньше, остаток на сите с размером ячейки 63 мкм не более 2,0 %. Общая усадка после сушки и обжига не превышает 13,0 %. Рекомендуемая температура обжига 1200–1220 °С.

Для получения пористых проницаемых керамических изделий с достаточной для условий эксплуатации прочностью и высокими фильтрующими свойствами выбирали соотношение зерен наполнителя крупной и мелкой фракции (2–3 и 0,5 мм) 0/95, 35/60, 40/55, 45/50, 50/45 и 95/0. В ходе эксперимента давление прессования образцов составляло 25, 50 и 100 МПа (для составов 0/95 и 95/0 применяли давление 25 и 50 МПа), максимальная температура обжига керамических заготовок 1350 и 1450 °С. Образцы были изготовлены в форме балочек размерами 40×7×6,5 мм и дисков диаметром 20 и толщиной 5,5 мм. На образцах изучали открытую пористость, плотность, механическую прочность, коэффициент газопроницаемости и пористость по известным методикам [9].



А. В. Беляков  
E-mail: av\_bel@bk.ru

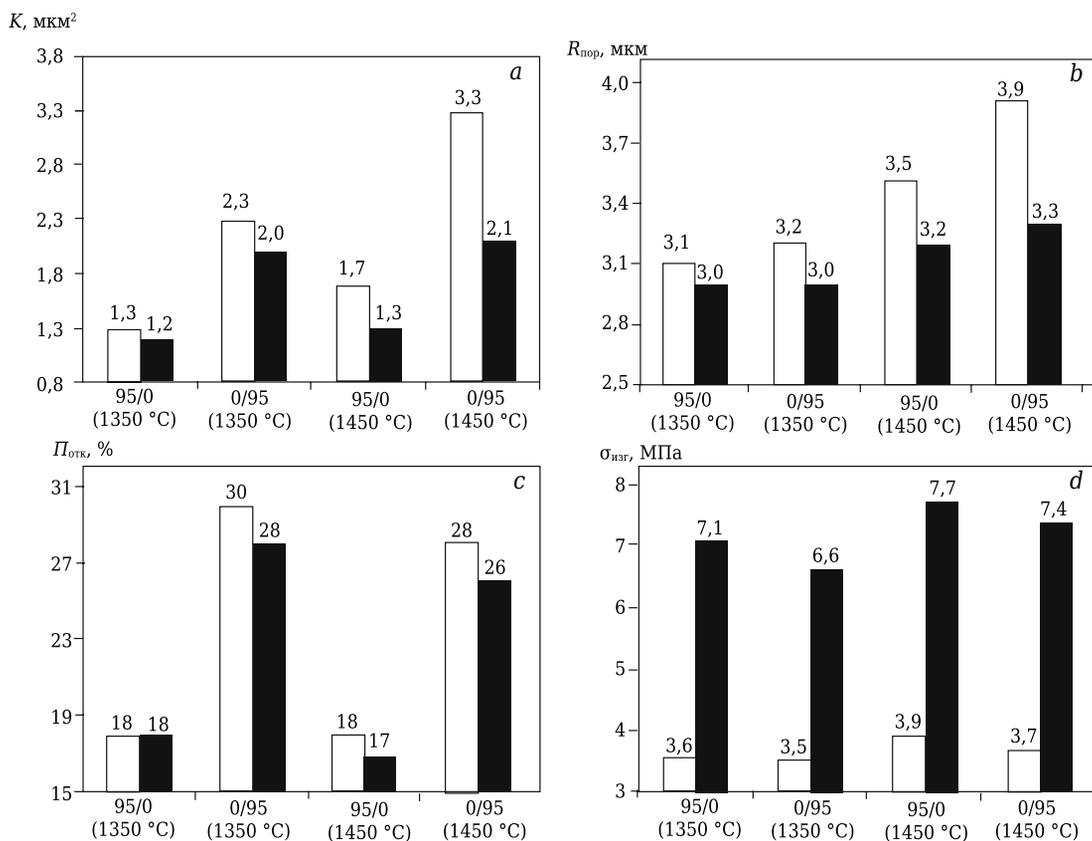
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

Коэффициент газопроницаемости  $K$ , открытая пористость  $P_{отк}$ , средний радиус пор  $R_{пор}$  и предел прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  однофракционных образцов (составы 0/95 и 95/0), обожженных при 1350 и 1450 °С, показаны на рис. 1. Максимальная газопроницаемость (3,3 мкм<sup>2</sup>) у образцов из ЭПК дисперсностью 0,5 мм, спрессованных при 25 МПа и обожженных при 1450 °С. При этом их открытая пористость составила 28 %, а предел прочности при изгибе 3,7 МПа. У образцов из крупнозернистого состава ЭПК (2–3 мм) лучшее значение коэффициента газопроницаемости составляло 1,7 мкм<sup>2</sup> у образцов, спрессованных при 25 МПа и обожженных при 1450 °С. Их открытая пористость 18 %, средний радиус пор 3,5 мкм, предел прочности при изгибе 3,9 МПа. При увеличении давления прессования от 25 до 50 МПа у всех составов  $R_{пор}$  обычно уменьшался из-за уплотнения заготовки (см. рис. 1, *b*). Повышение температуры обжига, напротив, приводило к увеличению  $R_{пор}$ . Это можно объяснить перемещением жидкой фазы, образующейся из фарфора, из менее плотных областей в более плотные. В результате в менее плотных областях размер пор будет возрастать, что приведет к увеличению  $R_{пор}$ .

При одинаковых давлении прессования и температуре обжига  $R_{пор}$  в массах крупнозер-

нистого состава (2–3 мм) оказался ниже, но ненамного, чем у мелкозернистого (0,5 мм). Особенно незначительно это различие в образцах, отпрессованных при 50 МПа. Количество контактов больше, а силы трения выше при прессовании масс с мелкозернистым наполнителем. При столь малой высоте односно прессуемых образцов это мало сказывается на среднем размере пор. Тем не менее увеличение давления прессования до 50 МПа приводило к уплотнению и уменьшало различие  $R_{пор}$  образцов из масс обоих составов. При низком давлении прессования значения  $R_{пор}$  возрастали и увеличивалось их различие между собой в массах обоих составов. При повышении температуры обжига от 1350 до 1450 °С перераспределение жидкой фазы между более плотными и менее плотными областями дополнительно увеличивало различие  $R_{пор}$ . Наиболее приемлемый комплекс свойств показали образцы из массы мелкозернистого состава, отпрессованные под давлением 50 МПа и обожженные при 1450 °С: их открытая пористость 26 %, газопроницаемость 2,1 мкм<sup>2</sup>, средний радиус пор 3,3 мкм, предел прочности при изгибе 7,4 МПа.

Для улучшения комплекса свойств образцов из двухфракционных наполнителей перешли на двухфракционные порошков ЭПК, обожженных при 1350 °С, показаны на рис. 2. При давлении прес-



**Рис. 1.** Свойства образцов, полученных при давлении прессования (составы 0/95 и 95/0) 25 (□) и 50 МПа (■) и обожженных при 1350 и 1450 °С, от соотношения фракций ЭПК: *a* — коэффициент газопроницаемости; *b* — средний радиус пор, *c* — открытая пористость; *d* — предел прочности при изгибе

составляя 25 МПа образцы состава 40/55 имели самые высокие значения коэффициента газопроницаемости (3,0 мкм<sup>2</sup>) и среднего радиуса пор (4,1 мкм), открытую пористость 24 % и небольшой предел прочности при изгибе (2,4 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава 35/60, отпрессованные при давлении 50 МПа. У них была такая же открытая пористость (24 %), но ниже коэффициент газопроницаемости (2,7 мкм<sup>2</sup>) и средний радиус пор (3,8 мкм). При этом предел прочности при изгибе выше в 2,7 раза (6,6 МПа), чем у предыдущих образцов. С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов, спрессованных при 50 МПа, все показатели, связанные с пористостью, уменьшались: коэффициент газопроницаемости от 2,7 до 0,9 мкм<sup>2</sup>, средний размер пор от 3,8 до 2,4 мкм, открытая пористость от 24 до 20 %. Однако предел прочности при изгибе образцов возрос от 6,6 до 11,5 МПа.

С уменьшением содержания фракции ЭПК 0,5 мм у образцов, спрессованных при 100 МПа, закономерности изменения открытой пористости и прочности подобны отмеченным у образцов, отпрессованных при 25 и 50 МПа. Их открытая пористость уменьшалась от 23 до 17 %, а предел прочности при изгибе увеличивался от 9,8 до 13,5 МПа. Монотонное уменьшение значений коэффициента газопроницаемости и сред-

него размера пор нарушалось: при переходе от соотношения 35/60 к 40/55 и от 45/50 к 50/45 эти показатели уменьшались, а от 40/55 к 50/45 — увеличивались. Повышение давления прессования образцов от 25 до 100 МПа во всех случаях приводило к ухудшению свойств, зависящих от пористости, и увеличивало предел прочности при изгибе.

Свойства образцов из двухфракционных порошков ЭПК, обожженных при 1450 °С, показаны на рис. 3. При давлении прессования 25 МПа образцы состава 40/55 имели самые высокие значения коэффициента газопроницаемости (2,3 мкм<sup>2</sup>) и среднего радиуса пор (3,7 мкм), открытую пористость 22 % и относительно небольшой предел прочности при изгибе (3,8 МПа). Более приемлемым комплексом свойств обладали образцы состава 40/55, отпрессованные при давлении 50 МПа. У них были ниже, чем у предыдущих образцов, коэффициент газопроницаемости (2,1 мкм<sup>2</sup>) и средний радиус пор (3,6 мкм), открытая пористость (22 %) и более высокий предел прочности при изгибе (9,7 МПа). Несколько уступая образцам, отпрессованным при 25 МПа, по коэффициенту газопроницаемости и среднему радиусу пор, они были в 2,6 раза прочнее (9,7 против 3,8 МПа). Образцы этого же состава (40/55), отпрессованные при 100 МПа, имели более низкие, чем у предыдущих образцов, коэффициент газопроницаемости (1,4 мкм<sup>2</sup>), средний радиус пор (3,0 мкм) и открытую по-

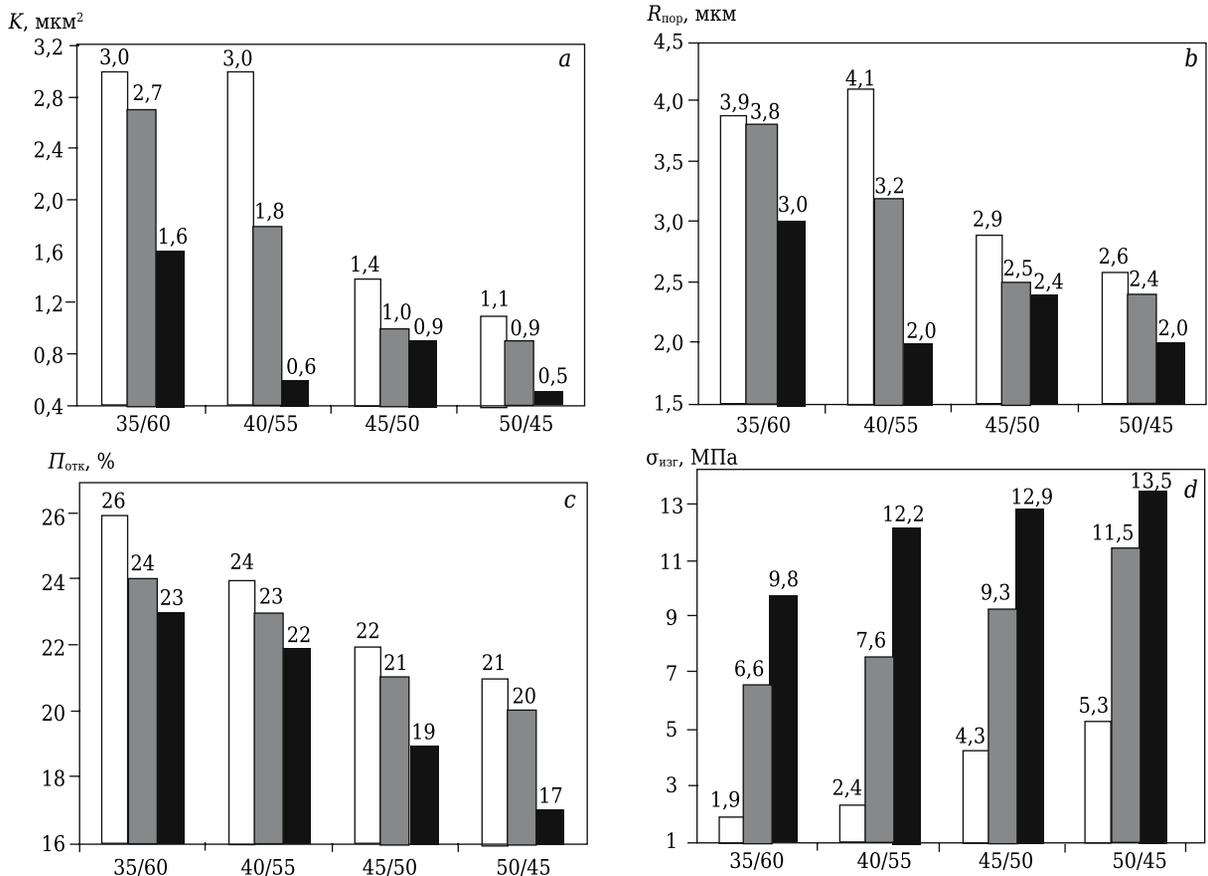


Рис. 2. Свойства образцов, полученных при давлении прессования 25 (□), 50 (■) и 100 МПа (■) и обожженных при 1350 °С, от соотношения фракций ЭПК: a-d — то же, что и на рис. 1

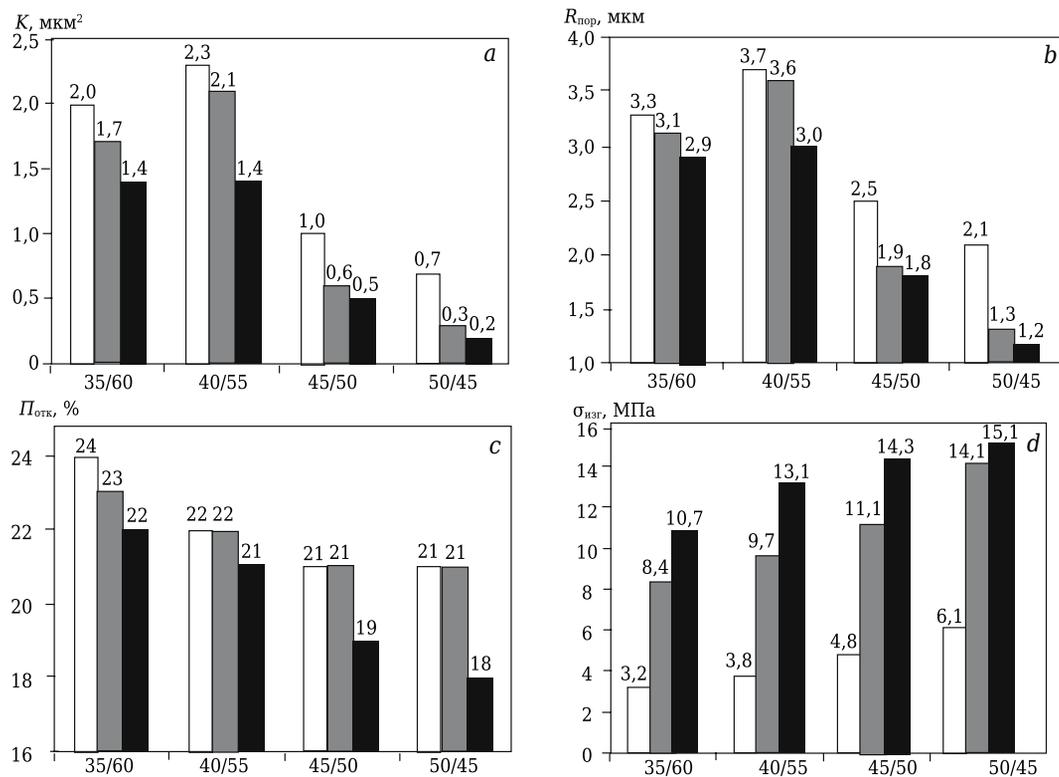


Рис. 3. Свойства образцов, полученных при давлении прессования заготовок 25 (□), 50 (■) и 100 МПа (■) и обожженных при 1450 °С, от соотношения фракций ЭПК: а–d — то же, что и на рис. 1 и 2

ристорость (21 %), но их предел прочности при изгибе повысился до 13,1 МПа. С увеличением содержания крупной фракции за счет мелкой в образцах составов от 35/60 до 50/45 открытая пористость уменьшалась от 24 до 21 % (для 25 МПа), от 23 до 21 % (для 50 МПа) и от 22 до 18 % (для 100 МПа). Максимальное значение открытой пористости (24 %) показали образцы состава 35/60, спрессованные при 25 МПа и обожженные при 1450 °С. Они имели коэффициент газопроницаемости 2,0 мкм², средний размер пор 3,3 мкм и предел прочности при изгибе 3,2 МПа. При увеличении содержания крупной фракции за счет мелкой в образцах составов от 35/60 до 50/45 предел прочности при изгибе увеличивался от 3,2 до 6,1 МПа (для 25 МПа), от 8,4 до 14,1 МПа (для 50 МПа) и от 10,7 до 15,1 МПа (для 100 МПа). Повышение давления прессования образцов от 25 до 100 МПа повышало их предел прочности при изгибе (см. рис. 3, d).

Таким образом, варьируя соотношение фракций ЭПК в ряду 35/60, 40/55, 45/50, 50/45, давление прессования (25, 50 и 100 МПа) и температуру спекания (1350 и 1450 °С), можно влиять на изменение свойств пористого материала в интервалах следующих значений: открытой пористости 17–26 %, предела прочности при изгибе 1,9–15,1 МПа, коэффициента газопроницаемости 0,2–3,0 мкм², среднего радиуса пор 1,2–4,1 мкм.

В образцах состава 35/60 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига (от 1350 до 1450 °С) при всех зна-

чениях давления прессования уменьшался: при 25 МПа от 3,0 до 2,0 мкм², при 50 МПа от 2,7 до 1,7 мкм², при 100 МПа от 1,6 до 1,4 мкм². При этом предел прочности при изгибе значительно возрастал: при давлении прессования 25 МПа от 1,9 до 3,2 МПа, при 50 МПа от 6,6 до 8,4 МПа, при 100 МПа от 9,8 до 10,7 МПа (см. рис. 2, a, d и 3, a, d). В образцах состава 40/55 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига и давления прессования менялся по-разному. При давлении прессования 25 МПа он уменьшался от 3,0 до 2,3 мкм², при 50 МПа возрастал от 1,8 до 2,1 мкм², при 100 МПа от 0,6 до 1,4 мкм². При этом предел прочности при изгибе образцов значительно увеличивался: при давлении прессования 25 МПа от 2,4 до 3,8 МПа, при 50 МПа от 7,6 до 9,7 МПа, при 100 МПа от 12,2 до 13,1 МПа (см. рис. 2, a, d и 3, a, d). В образцах состава 45/50 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига при всех значениях давления прессования уменьшался так же, как в образцах состава 35/60: при 25 МПа от 1,4 до 1,0 мкм², при 50 МПа от 1,0 до 0,6 мкм², при 100 МПа от 0,9 до 0,5 мкм². При этом предел прочности при изгибе образцов значительно возрастал: при давлении прессования 25 МПа от 4,3 до 4,8 МПа, при 50 МПа от 9,3 до 11,1 МПа, при 100 МПа от 12,9 до 14,3 МПа (см. рис. 2, a, d и 3, a, d). В образцах состава 50/45 коэффициент газопроницаемости образцов при повышении температуры обжига при всех значениях давления прессова-

ния уменьшался так же, как в образцах составов 35/60 и 45/50: при 25 МПа от 1,1 до 0,7 мкм<sup>2</sup>, при 50 МПа от 0,9 до 0,3 мкм<sup>2</sup>, при 100 МПа от 0,5 до 0,2 мкм<sup>2</sup>. При этом предел прочности при изгибе образцов значительно возрастал при всех значениях давления прессования: при давлении прессования 25 МПа от 5,3 до 6,1 МПа, при 50 МПа от 11,5 до 14,1 МПа, при 100 МПа от 13,5 до 15,1 МПа (см. рис. 2, а, d и 3, а, d).

Простой зависимости между пористостью и газопроницаемостью не существует, поскольку последняя определяется не столько пористостью, сколько геометрией поровой структуры материала, так как при одинаковой пористости керамические материалы разного строения могут обладать различной проницаемостью [10].

В формуемых массах из двухфракционных составов (2–3 и 0,5 мм) увеличение содержания крупной фракции облегчает уплотнение каркаса и всей заготовки (см. рис. 2, 3). Это согласуется с данными по массам, состоящим только из мелкой или только из крупной фракций с 5 % фарфоровой связки. Увеличение содержания крупной фракции за счет мелкой способствует образованию плотного и прочного каркаса, обеспечивающего повышение прочности и уменьшение пористости керамики [6].

Увеличение содержания крупной фракции за счет уменьшения мелкой в формуемой массе увеличивает уплотнение, поскольку уменьшается трение между частицами и стенками пресс-формы (внешнее трение) и между частицами (внутреннее трение). При этом уменьшается коэффициент газопроницаемости. Максимальное соотношение крупной и мелкой фракций 50/45, что достаточно далеко от соотношения 70/30, принятого для обеспечения плотнейшей упаковки в традиционных

огнеупорах. В огнеупорах обычно реализуют ситуацию, когда частицы крупной фракции соприкасаются между собой, а все промежутки между ними занимает тонкая фракция (связка). Это обеспечивает малую усадку огнеупоров при обжиге и службе, а также их достаточно высокие плотность и прочность. Чем меньше соотношение крупной и мелкой фракций по сравнению с соотношением 70/30, тем больше пористость и меньше прочность при температурах обжига 1350 и 1450 °С и исследованных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа). После обжига при 1450 °С повышение коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор проходит через максимум при соотношении 40/55 при всех значениях давления прессования (см. рис. 3, а и b). После обжига при 1350 °С при уменьшении соотношения крупной и мелкой фракций изменение коэффициента газопроницаемости и среднего размера пор имеет более сложный характер и зависит от давления прессования (см. рис. 2, а, b). При давлении прессования 25 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор возрастают с максимумом при соотношении 40/55, а далее уменьшаются. При давлении прессования 50 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор непрерывно возрастают (без перехода через максимум). При давлении прессования 100 МПа коэффициент газопроницаемости и средний размер пор при уменьшении соотношения от 50/45 к 45/50 возрастают, далее от 45/50 к 40/55 уменьшаются, а от 40/55 к 35/60 снова возрастают (см. рис. 2, а, b). Во всех исследованных случаях коэффициент газопроницаемости и средний размер пор изменяются симбатно. Переход на двухфракционный состав дает возможность получения достаточно высокой газопроницаемости и одновременно достаточно высокой прочности керамики.

### Библиографический список

1. Беркман, А. С. Пористая проницаемая керамика / А. С. Беркман. — М.: Стройиздат, 1969. — 170 с.
2. Rice, R. W. Porosity of ceramics / R. W. Rice. — New York: Marcel Dekker, Inc., 1998. — 539 p.
3. Hatsuki, S. Analysis of gas permeability of porous alumina powder compacts / S. Hatsuki, S. Taro, H. Yoshihiro // Journal of Asian Ceramic Society. — 2013. — Vol. 1. — P. 368–373.
4. Toshihiro, I. Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores / I. Toshihiro, K. Yoshikazu, N. Akira // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 53–59.
5. Moreira, E. A. The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams / E. A. Moreira, J. R. Coury // Brazilian Journal of Chemical Engineering. — 2004. — Vol. 21. — P. 100–110.
6. Беляков, А. В. Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава в керамике на основе электроплавленого корунда с фарфоровой связкой / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, Чжо Лвин У // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 34–37.
7. Belyakov, A. V. Varying the granulometric composition of an electro-fused corundum based ceramic with a

- porcelain binder to control its open porosity and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min, Kyaw Lwin Oo // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 77–80.
7. Bruno, G. Thermal and mechanical response of industrial porous ceramics / G. Bruno, I. Pozdnyakova, A. M. Efremov [et al.] // Mater. Sci. Forum. — 2010. — Vol. 652. — P. 191–196.
8. Официальный сайт. Производственно-торговая фирма «Керамика Гжели». [Электронный ресурс]. — <http://ceramgzhel.ru/poleznayainformarkirovkakeramicheskix.html>
9. Андрианов, Н. Т. Практикум по химической технологии керамики: уч. пособие для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]; под ред. И. Я. Гузмана. — М.: РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
10. Гузман, И. Я. Технология пористых керамических материалов и изделий / И. Я. Гузман, Э. П. Сысов. — Тула: Приокское кн. изд-во, 1975. — 196 с. ■

Получено 18.03.17  
© А. В. Беляков, Зо Е Мо У,  
Н. А. Попова, Йе Аунг Мин, 2017 г.

УДК 666.762.11-492.3-127

# ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Части 1 и 2

Предлагаемые способы получения пористых корундовых заполнителей имеют ряд существенных недостатков: значительную сложность, малую производительность, высокую энергоёмкость, узкий фракционный состав. Наиболее перспективным способом получения пористых корундовых заполнителей трех типов (полых, пористых и типа керамзит) является грануляция формовочных масс на основе вспененного бисерного полистирола (отсева). Изменяя параметры грануляции глиноземо пенополистирольных масс, можно регулировать свойства готового продукта.

**Ключевые слова:** пористый сферический корундовый заполнитель, гранулят, засыпная теплоизоляция, пенополистирол, электрокорундовый наполнитель, полые сферы, керамзит, параметры грануляции.

## Часть 1. Способы получения корундового заполнителя и предпосылки создания сферических гранул с широким диапазоном гранулометрии, повышенными прочностью и термостойкостью

Ряд отраслей промышленности испытывает потребность в пористых корундовых заполнителях, основную массу которых должны составлять специально изготовленные легковесные гранулы с широким диапазоном физико-технических свойств. Гранулы необходимы для создания засыпной теплоизоляции различных промышленных установок с возможностью изоляции пространства сложной конфигурации, для изготовления легких огнеупорных бетонов, фильтров, носителей катализаторов, создания теплоизоляции поверхности расплавленного металла. Однако в России промышленное производство высокопористых корундовых гранул отсутствует. Единственным источником их получения является дробление корундовых теплоизоляционных материалов. Однако при дроблении частицы заполнителя имеют неправильную остроугольную форму, что затрудняет его применение в качестве засыпной теплоизоляции, а также образуются отходы в виде мелких фракций (пыль). Кроме того, использование качественных легковесных огнеупорных изделий как полуфабриката для получения заполнителя не только малоэффективно, но и просто недопустимо.

Для изготовления пористых корундовых гранул используют в основном общеизвестные методы формования, в частности способ раздува расплава технического глинозема различными энергоносителями (сжатым воздухом, паром и т. п.). Существенными недостатками этого и многих других предлагаемых способов являются их значительная сложность, малая производительность и экономичность, узость диапазона гранулометрии, трудность регулирования физико-технических свойств заполнителя. Способ раздува расплава к тому же характеризуется нестабильным выходом готового продукта (от 44,0 до 91,0 %) и большим колебанием свойств в пределах одной фракции. Зерновой состав получаемых гранул, как правило, очень ограничен, что является весьма отрицательным фактом, поскольку огнеупорные заполнители могут использоваться как в связанном состоянии, так и в свободном (в виде теплоизоляционных засыпок, фильтров, носителей катализаторов и т. п.). И в этом случае их гранулометрия превращается в одно из наиболее важных свойств, так как, изменяя крупность и соотношение отдельных фракций засыпки, можно варьировать в значительных пределах прочность, газопроницаемость, теплопроводность и другие важные свойства композиций.

Основные свойства пористых заполнителей определяются пористостью, ее характером и зависят от метода формирования высокопористой структуры. Наиболее эффективным способом получения искусственного пористого заполнителя является грануляция, а наиболее перспективным способом поризации формовочных масс — способ выгорающих добавок. Грануляция как основной технический прием формования



В. Н. Соков  
E-mail: sersok\_07@mail.ru

искусственных гранул была использована при разработке технологии легковесного корундового заполнителя в ВостИО\*. Предложенная технология предусматривала грануляцию вибромолотой смеси технического глинозема и гидрата глинозема в грануляторе тарельчатой формы при одновременном увлажнении гидрофильной добавкой. Формирование заполнителя грануляцией позволяет получать высокопористые гранулы правильной сферической формы с широким диапазоном гранулометрии и достаточно высокими показателями. Грануляция характеризуется простотой аппаратного оформления, сравнительно легко регулирует основные физико-технические свойства материала, обладает высокой производительностью, требует малых затрат энергии и ручного труда. Невысокая влажность отформованных гранул способствует значительному сокращению длительности технологического процесса за счет уменьшения срока их сушки.

Тонкопористая структура высокопористых и одновременно достаточно прочных гранул получается способом выгорания с применением сравнительно мелких сферических фракций поризующего компонента. В настоящей работе исследовали возможность использования мелких фракций пенополистирола. В пользу зерен пенополистирола как выгорающей добавки для изготовления огнеупорных заполнителей можно выделить следующие факторы.

1. Зерна пенополистирола обладают правильной сферической формой и характеризуются широким диапазоном гранулометрии. Подбирая их зерновой состав, можно добиться получения достаточно плотной и компактной укладки компонентов системы, с высокой степенью точности регулировать основные физико-технические свойства материала.

2. Правильная сферическая форма пор, получаемых после выжигания зерен пенополистирола, будет способствовать уменьшению концентрации напряжений в стенках гранул заполнителя при нагружении материала и, следовательно, улучшению его механических свойств, причем тем больше, чем меньше крупность зерен выгорающей добавки.

3. Пенополистирол характеризуется низким водопоглощением (~1 % за 24 ч) и высокой химической стойкостью не только по отношению к огнеупорным порошкам и воде, но и к воздействию минеральных агрессивных сред.

4. Зольность пенополистирола менее 0,1 %, что дает возможность получать изделия с высокими химической чистотой и огнеупорностью.

\* Разработка технологии производства огнеупорных тонкостенных сферических заполнителей для легких бетонов и засыпок : отчет ВостИО. — Свердловск, 1972. — С. 3–80.

Низкая средняя плотность (35–50 кг/м<sup>3</sup>) и невысокая крупность зерен пенополистирола (<1 мм) должны обеспечивать высокую скорость его горения и сравнительно легкое выжигание при низких температурах (до 420 °С), т. е. задолго до активного спекания материала.

5. Мелкие фракции бисерного полистирола (<0,315 мм) — отсев, из которого путем вспучивания получают зерна пенополистирола, не используются при производстве поропластов из-за низкого коэффициента вспенивания и являются промышленным отходом. Радикальное средство повышения термостойкости пористых гранул — введение в сырьевую смесь зернистого наполнителя в виде электроплавленного корунда. Это способствует локализации разрядки термических напряжений.

Применение грануляции для формования заполнителя из масс, значительно различающихся по плотности и содержащих до 80 % (по объему) легкодеформирующихся зерен пенополистирола, обладающих к тому же упругим последствием, является весьма целесообразным приемом, позволяющим, не нарушая целостности их шаровидной формы, получать достаточно плотную и прочную структуру корундовых гранул с заданной крупностью. Вместе с тем присутствие в формовочной массе значительного количества эластичных пенополистирольных частиц и крупнозернистого корундового наполнителя в сочетании с незначительными размерами отформованных гранул позволит использовать жесткие режимы сушки вплоть до совмещения процессов сушки и обжига сырцовых гранул в одной технологической операции.

## Часть 2. Обоснование способа грануляции глиноземополистирольных смесей

Важным моментом при получении легковесных корундовых заполнителей трех типов — полых, пористых, а также керамзита, имеющего прочную плотную оболочку и вспененную сердцевину, на основе технического глинозема, электроплавленного корунда и зерен пенополистирола является выбор способа грануляции. Известны две разновидности грануляции различных материалов: сухая и мокрая. При сухой грануляции в гранулятор подают сухие или частично увлажненные материалы влажностью меньше оптимальной и недостающее количество воды. Мокрой грануляции подвергают массу оптимальной влажности или влажности, превышающей оптимальную, с добавлением некоторого количества сухого материала.

Основной фактор, влияющий на выбор способа грануляции, — различие в плотности используемых материалов (средняя плотность пенополистирола 35,0–50,0 кг/м<sup>3</sup>, плотность зерен технического глинозема и электрокорунда соот-

ветственно 3500–3600 и 3800–3900 кг/м<sup>3</sup>). Полые сферы предполагалось получать путем накатывания на предварительно сформованные пенополистирольные ядра слоя огнеупорного компонента, а наполнитель двух других типов — путем совместной грануляции формовочной массы с нанесением на отформованные гранулы сухой смеси для наполнителя типа керамзит или без нанесения для пористых гранул. Проведенные исследования показали, что использование сухого способа грануляции создает повышенное пылевыведение и частичное удаление легких пенополистирольных зерен из гранулятора. Формирование пенополистирольных ядер затруднено из-за неравномерного смачивания поверхности исходных зерен выгорающей добавки. Сухое смешение в грануляторе разноплотных компонентов при формировании пористых гранул не позволяет получать материал с достаточно однородной структурой из-за всплывания легких зерен пенополистирола на поверхность гранулятора. Эти обстоятельства предопределили необходимость выбора мокрого гранулирования формовочных масс.

На качество формовочных масс для получения пористых сфер наиболее сильно влияют порядок загрузки исходных компонентов в смесительный агрегат и степень их увлажнения. Предварительное увлажнение огнеупорных компонентов и последующее их смешение с выгорающей добавкой не обеспечивают получения однородной массы при оптимальной влажности, так как введенная влага расходуется на образование гидратных оболочек вокруг сухих порошков и заполнение капилляров между частицами шихты. Поэтому для смачивания гранул пенополистирола потребуются значительное увеличение влагосодержания, что в результате роста подвижности массы может обеспечить необходимую гомогенность. Однако

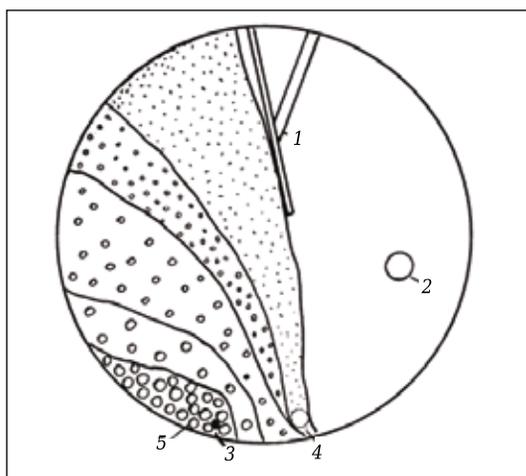


Схема грануляции материалов: 1 — нож для очистки дна тарелки; 2 — зона загрузки глиноземополистирольной или пенополистирольной массы; 3 — зона подачи сухих компонентов для опудривания гранул; 4 — зона подачи раствора с с. с. б. (при получении полых сфер); 5 — зона выгрузки отформованных гранул

увеличение количества влаги сверх оптимального крайне нежелательно из-за снижения прочности сырцовых гранул. Лишь только введение сухого огнеупорного порошка в предварительно увлажненный пенополистирол при непрерывном перемешивании позволяет получить однородную массу. Пенополистирол обладает способностью накапливать на своей поверхности статическое электричество, причем степень электризации увеличивается при уменьшении диаметра гранул. Обработка пенополистирола раствором ПАВ создает смачивание его поверхности за счет сил электростатического электричества и образование вокруг гранул молекулярных слоев жидкости, являющихся адсорбентами. При совместном перемешивании увлажненного пенополистирола с огнеупорным порошком будет происходить адсорбирование частиц порошка на увлажненной поверхности пенополистирольных зерен.

Для формирования корундовых гранул использовали гранулятор тарельчатой формы, представляющий собой чашу (тарель), установленную под некоторым углом к горизонту и вращающуюся на центральном валу. Схема грануляции материалов показана на рисунке. Формовочная масса подается в верхнюю часть днища тарелки, перемещающуюся вниз, и под воздействием центробежных сил устремляется вверх к очистительному скребку, который препятствует дальнейшему ее продвижению. Под воздействием гравитационных сил и сил инерции зародышевые комочки свободно скатываются вниз и вновь увлекаются по направлению вращения тарелки. С ростом размера гранул сила их трения о поверхность слоя материала снижается, уменьшается и угол естественного откоса, при котором происходит скатывание гранул по днищу тарели. Гранулы поднимаются на все меньшую высоту, что приводит к сокращению продолжительности их скатывания. В результате закатывания гранул в тарельчатом грануляторе происходит движение крупных и мелких фракций по различным траекториям, благодаря чему осуществляется их классификация по крупности.

Изменяя параметры грануляции — угол наклона, частоту вращения и высоту борта тарели, продолжительность гранулирования, а также поступление влаги, можно в известных пределах регулировать интенсивность процесса грануляции и свойства готового продукта (прочность и насыпную плотность гранул). При изучении грануляции глиноземополистирольных масс исследовали влияние дисперсности, влажности и состава формовочных масс, а также режимов работы тарельчатого гранулятора и других факторов на качество получаемого продукта.

*(Продолжение следует)*

Получено 02.03.17  
© В. Н. Соков, 2017 г.

УДК 974.2.017:536.496

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ ЗАТВОРИТЕЛЕЙ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ШЛАКОЩЕЛОЧНЫХ БЕТОНОВ

Приведены результаты исследования влияния жидкостекольных затворителей на основе трепела на основные свойства шлакощелочных жаростойких бетонов с применением в качестве заполнителя хвостов обогащения титаномагнетитовых руд. Проанализировано влияние трех видов затворителей шлакощелочного бетона. Остаточная прочность бетонов (после выдержки при 800 °С) превышает исходную, термостойкость бетонных образцов в зависимости от вида затворителя достигает 32 водяных теплосмен. Результаты исследований свидетельствуют о перспективах практического применения жаростойкого шлакощелочного бетона на основе жидких стекол и хвостов обогащения титаномагнетитов.

**Ключевые слова:** жаростойкий бетон, шлакощелочное вяжущее, жидкое стекло, трепел.

**Ж**идкое стекло является продуктом многоцелевого назначения во многих отраслях экономики и производстве стекла, керамики, пеностекла, вяжущих композиций, жаростойких бетонов и т. д. В некоторых случаях гидротермальный («мокрый») способ получения жидкого стекла с применением опал-кристобалитовых пород существенно упрощает и удешевляет технологический процесс. К таким породам относят диатомит, трепел и опоку с высоким содержанием аморфных разновидностей SiO<sub>2</sub>, что позволяет проводить прямое выщелачивание с образованием гидратированных щелочных силикатов по схеме



где  $m$  — силикатный модуль жидкого стекла (молярное соотношение между SiO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>O).

Недостатки гидротермального способа связаны с окраской готового продукта, в ряде случаев с необходимостью упаривания для достижения заданной плотности, а также отделения нерастворимого осадка. Последнее связано с содержанием в опал-кристобалитовых породах труднорастворимых примесей кварца, глинистых минералов, цеолитов и т. п., а также органики, что приводит к получению окрашенной суспензии жидкого стекла (далее суспензии). Негативно может сказываться также переход в растворимое состояние соединений Al и Fe, что приводит к застудневанию продукта. Частично

этих недостатков лишены способы с применением микрокремнезема и щелочесодержащих отходов производства [1–3]. Хотя перечисленные недостатки не позволяют расширять производство жидких стекол гидротермальным способом, в ряде случаев этот способ может быть целесообразным. Например, при использовании суспензий при получении пеностеклокерамики, силикатнатриевых связующих и прочих материалов [4–6], а также во всех случаях, когда нерастворимый остаток может играть структурообразующую роль.

Одним из направлений применения суспензий может стать получение жаростойких бетонов на основе шлакощелочных вяжущих. Основой таких вяжущих являются алюмосиликатные стекла (в основном доменные шлаки и золы от сжигания угля), затворяемые растворами щелочей и жидкими стеклами. Впервые такие системы были изучены Пьюрдоном (Purdon) [7], после чего представления о них развивались В. Д. Глуховским, в результате чего эти системы были названы щелочно-щелочноземельными алюмосиликатными вяжущими, к которым также относят шлакощелочные вяжущие [8]. Наибольшую прочность такие системы проявляют при затворении жидкими стеклами с силикатным модулем 1–2. С другой стороны, жидкие стекла традиционно применяют при изготовлении различных огнеупорных композиций и жаростойких бетонов. В этой связи применение суспензий при получении шлакощелочных жаростойких бетонов представляет практический интерес.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения шлакощелочных жаростойких бетонов с применением в качестве затворяющего реагента жидкостекольных ком-



К. С. Иванов  
E-mail: sillicium@bk.ru

позиций, полученных из опал-кристобалитовой породы. Силикатный модуль и концентрации  $\text{SiO}_2$  в жидком стекле наиболее существенно влияют на свойства шлакощелочного бетона. Например, молотые доменные шлаки, затворяемые водными растворами мета- и ортосиликата натрия с концентрацией  $\text{SiO}_2$  200–400 г/л, обладают большей прочностью по сравнению с дисиликатом [8]. Поэтому синтез суспензий с требуемыми силикатным модулем и концентрацией  $\text{SiO}_2$  играет решающую роль в получении шлакощелочных бетонов с заданными свойствами. Обеспечение заданных параметров при получении суспензии по схеме (1) определяется содержанием в сырье активных фаз кремнезема, к которым относят опал и кристобалит. На скорость их растворения могут влиять различные факторы. Так, максимальная концентрация растворенного  $\text{SiO}_2$  после выщелачивания диатомита Ирбитского месторождения (Свердловская обл.) достигается при использовании 2 н. раствора  $\text{NaOH}$ , массового соотношения диатомит : раствор  $\text{NaOH}$  ( $S:L$ ), равного 1:8, и выдержки при 90 °С в течение 4 ч. Такие параметры обеспечивают выход растворенного  $\text{SiO}_2$  45 мас. %, в то время как общее содержание  $\text{SiO}_2$  в породе составляет 78,2 мас. %. Применение менее концентрированных растворов  $\text{NaOH}$  (1 и 1,5 н.) снижает выход  $\text{SiO}_2$  [9]. Обработка диатомита 7,8 н. раствором  $\text{NaOH}$  при 90 °С и  $S:L = 1:4$  дает максимальный выход  $\text{SiO}_2$  через 1,5 ч [10], т. е. процесс приготовления суспензии ускоряется. Следует отметить три наиболее значимых фактора, влияющих на выщелачивание  $\text{SiO}_2$  при 90 °С: дисперсность опал-кристобалитовой породы, концентрация раствора  $\text{NaOH}$  и соотношение  $S:L$ . Второй и третий факторы в наибольшей степени влияют на вязкость получаемой суспензии, т. е. на возможность ее применения для затворения бетона, а следовательно, будут иметь определенные пределы, что необходимо учитывать при приготовлении суспензии.

В результате выщелачивания опал-кристобалитовых пород сопутствующие им примеси в виде слоистых и каркасных алюмосиликатов могут вступать во взаимодействие с едкими щелочами с образованием синтетических цеолитов. Подробные сведения по синтезу цеолитов из каолина путем обработки растворами  $\text{NaOH}$  приводятся Бреком (Breck) [11]. В продуктах щелочной обработки глины зафиксировано [12] образование новой фазы в виде фожазита (искусственного цеолита). Вероятно, на синтез новых фаз в составе суспензий будут

влиять также кремнекислородные анионы различной степени поликонденсации [13]. В свою очередь, цеолитоподобные новообразования суспензий имеют химическое сродство с продуктами взаимодействия алюмосиликатных стекол и щелочей, а следовательно, могут являться эффективными компонентами, выполняющими роль кристаллической затравки, что в перспективе позволит целенаправленно управлять процессами структурообразования шлакощелочных бетонов [14]. Применение шлакощелочных вяжущих при получении жаростойких бетонов может быть эффективным с точки зрения формирования в структуре бетона (при нагревании) цементной матрицы из безводных алюмосиликатных новообразований — аналогов полевошпатных минералов [8]. Благодаря этому прочность цементной матрицы после нагревания может превышать исходную, однако необходимо учитывать и то, что ТКЛР заполнителя жаростойкого бетона и цементной матрицы должны иметь близкие значения [15].

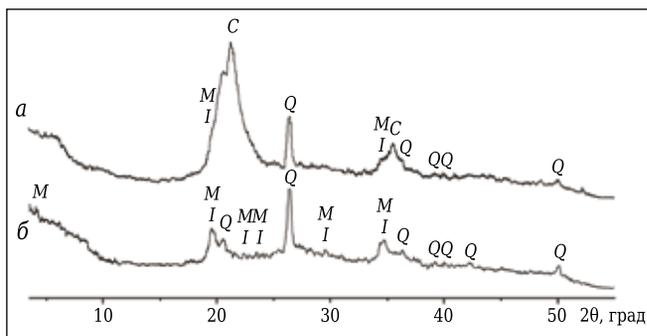
Опал-кристобалитовая порода была представлена трепелом Сухоложского месторождения (Свердловская обл.). Химический состав трепела представлен в табл. 1. Строение трепела и продуктов его выщелачивания исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6510A», Япония. Фазовый состав исходных материалов и продуктов взаимодействия системы доменный гранулированный шлак (ДГШ) – силикатнатриевый затворитель изучали с помощью дифрактометра ДРОН-6, длина волны 0,179 нм,  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение, Фелфильтр. Идентификацию фаз проводили с применением базы данных American Mineralogist Crystal Structure Database. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о достаточно высокой степени аморфизации трепела ввиду наличия сильнодисперсного рефлекса в диапазоне  $2\theta = 18 \div 26$  град (рис. 1, а). Кристаллическая фаза идентифицируется как высокотемпературный кристобалит ( $\beta$ -кристобалит) (см. рис. 1, а). Полученные при исследовании отражения для  $\beta$ -кристобалита согласуются с экспериментальными данными [15]. В составе трепела идентифицируется кварц с отражениями при углах 26,65, 36,56, 39,49, 40,41 и 50,17 град, монтмориллонит с отражениями при углах 19,60 и 34,67 град и иллит, имеющий схожие с монтмориллонитом отражения. Высокотемпературный кристобалит в данном случае не является самостоятельной минеральной фазой, а представляет собой структурный элемент

Таблица 1. Химический состав компонентов, мас. %

Компонент	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\Delta m_{\text{прк}}$
Трепел	76,7	0,7	7,7	1,2	0,9	4,8	0,3	—	0,4	0,6	0,6	6,1
ДГШ	38,2	38,6	10,5	7,6	—	0,1	0,8	0,3	0,7	0,6	2,0	0,1
ХММС	50,1	19,3	7,4	13,7	4,0	4,4	0,9	—	—	—	—	0,2

этой формы кремнезема. Его рефлексы достаточно редко отмечаются на дифрактограммах опал-кристобалитовых пород, тогда как более часто диагностируется низкотемпературный кристобалит ( $\alpha$ -кристобалит), что указывает на начало раскристаллизации опала. Присутствие высокотемпературного кристобалита может объясняться метастабильностью многих разновидностей  $\text{SiO}_2$ , часто существующих в опал-кристобалитовой породе вне пределов термодинамических условий их образования [16]. Результаты сканирующей электронной микроскопии трепела подтверждают присутствие опал-кристобалитовой составляющей в виде рыхлых глобул размерами порядка 1–2 мкм (рис. 2, б). Согласно [16], это так называемая леписферовая структура: внешняя часть глобул оцетинивается кристалликами люссатита — неупорядоченного кристобалита. Идентифицированы также останки панцирей диатомовых водорослей размерами 20–30 мкм (рис. 2, а) и примеси глинистых минералов в виде чешуек.

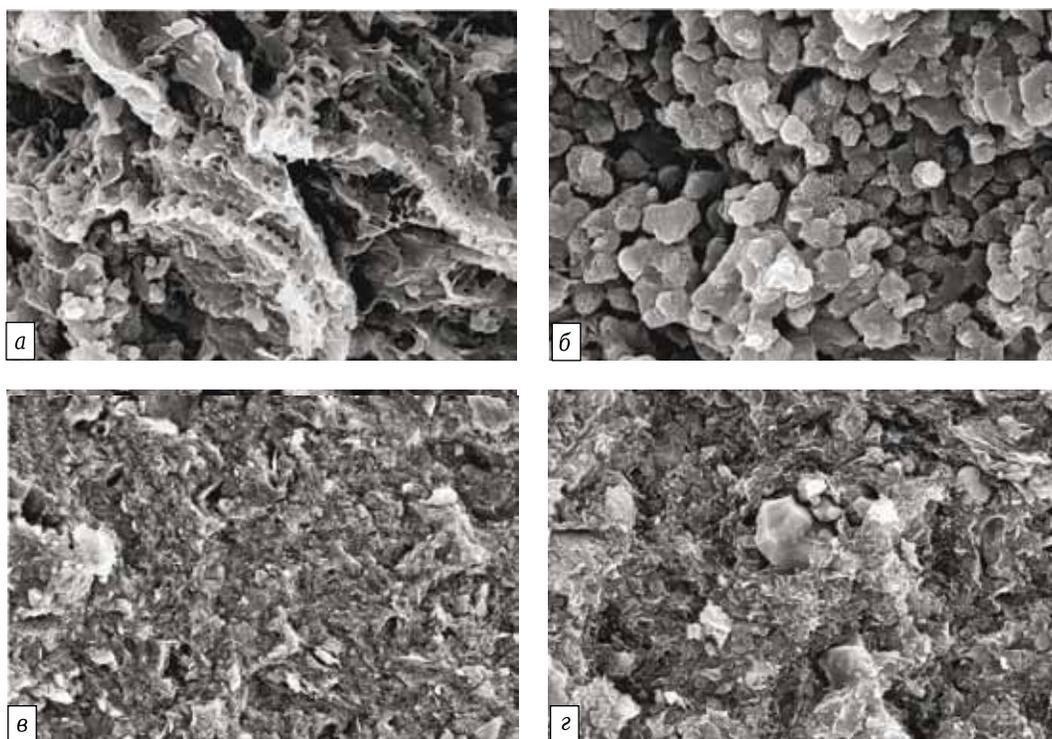
Для приготовления суспензий использовали 4,3 н. раствор NaOH. Трепел высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали в порошок до полного прохода через сито с размером ячейки 0,16 мм. Трепел и раствор NaOH в соотношении S:L, равном 1:4,4, смешивали в цилиндрических сосудах из нержавеющей стали. Соотношение S:L и концентрацию раствора NaOH принимали, исходя из предположения о примерном содержании в трепеле 50 мас. %



**Рис. 1.** Дифрактограммы: а — трепел Сухоложского месторождения; б — нерастворимый остаток трепела после выщелачивания; С —  $\beta$ -кристобалит; I — иллит; М — монтмориллонит; Q — кварц

аморфного  $\text{SiO}_2$ , что теоретически дает после выщелачивания суспензию жидкого стекла с силикатным модулем, равным 1 (метасиликат), и с концентрацией  $\text{SiO}_2$  100 г/л.

Сосуды накрывали крышками, смесь подвергали выщелачиванию по режиму: нагрев 30 мин, выдержка при 95 °С с перемешиванием через каждые 10 мин, естественное остывание до  $(22 \pm 2)$  °С. Затем с помощью лабораторной центрифуги MPW-251, Польша, при частоте вращения 5000  $\text{мин}^{-1}$  суспензия разделялась на две составляющие: окрашенное в темно-бурый цвет жидкое стекло и нерастворимый остаток (в виде густой массы). Продолжительность вращения составляла 5 мин. Для определения концентрации перешедшего в раствор  $\text{SiO}_2$  и силикатного

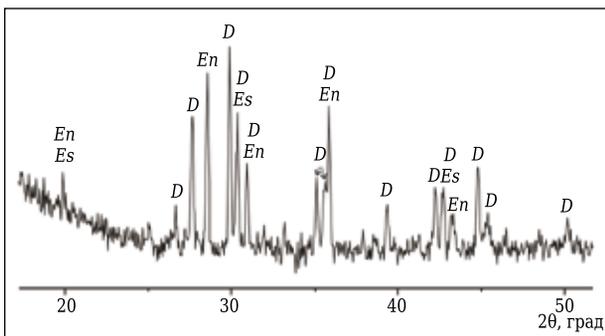


**Рис. 2.** Сканирующая электронная микроскопия: а, б — природный трепел ( $\times 2000$  и  $\times 5000$ ); в, г — нерастворимый остаток, отмытый водой ( $\times 500$  и  $\times 2000$ )

модуля в зависимости от продолжительности выдержки при 95 °С жидкие стекла анализировали с использованием экспресс-метода [17]. Таким образом были получены три различных вида силикатнатриевых затворителей шлакощелочного бетона: суспензия, окрашенное жидкое стекло в виде отфильтрованной части суспензии и нерастворимый остаток суспензии.

Алюмосиликатной составляющей композиции служил ДГШ, химический состав которого приведен в табл. 1. Шлак измельчали в вибрационной мельнице до удельной поверхности частиц 300 м<sup>2</sup>/кг. На дифрактограмме ДГШ сколь-либо значимые рефлексы отсутствуют, что указывает на его преимущественно аморфное строение. В качестве заполнителя жаростойких бетонов использовали крупнотоннажный отход обогащения титаномагнетитов Качканарского горнообогатительного комбината в виде хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС). Главным минеральным компонентом хвостов является диопсид CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — тугоплавкий силикат из группы пироксенов [18]. Химический состав ХММС представлен в табл. 1. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3), кроме диопсида ХММС содержат такие тугоплавкие минералы, как энстатит Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и эссенейит CaFe<sup>3+</sup>AlSiO<sub>6</sub>. Присутствие этих минералов в хвостах создает предпосылки для их применения в качестве заполнителя жаростойких бетонов. Фракционный состав ХММС характеризуется частными остатками на ситах, мас. %: 5 мм 0,2, 2,5 мм 1,3, 1,25 мм 8,9, 0,63 мм 24,1, 0,315 мм 37,3, 0,14 мм 21,5, мельче 0,14 мм 6,7. Насыпная и истинная плотность материала 1540 и 3320 кг/м<sup>3</sup> соответственно.

Приготовление и определение физико-механических свойств шлакощелочных вяжущих проводили по стандартным методикам для испытаний цементов EN 196. Бетонные смеси готовили вручную в сферической чаше: к трем весовым частям ХММС добавляли одну часть ДГШ, после их перемешивания вводили силикатнатриевый компонент: суспензию, жидкое стекло или нерастворимый остаток, далее всю



**Рис. 3.** Дифрактограмма хвостов обогащения титаномагнетита Качканарского ГОКа: D — диопсид; En — энстатит; Es — эссенейит

смесь вновь перемешивали. Расход силикатнатриевого компонента подбирали таким образом, чтобы количество Na<sub>2</sub>O составляло 5 % от массы ДГШ. По мере надобности в смеси добавляли воду для достижения их равной подвижности, которая соответствовала жесткости, равной 30 с, согласно методике испытаний бетонных смесей EN 12350-3. Далее смеси подвергали виброуплотнению в стальных формах, амплитуда и частота колебаний виброплощадки составляли соответственно 0,5 мм и 3000 мин<sup>-1</sup>. Через 30 мин образцы в формах подвергали термообработке в среде насыщенного водяного пара при атмосферном давлении и температуре 90 °С в течение 12 ч. Равномерный нагрев и остывание до комнатной температуры происходили в течение 2 ч. Для последующих испытаний образцы извлекали из форм и хранили в течение 28 сут на открытом воздухе при (22±2) °С и относительной влажности (60±5) %.

Пределы прочности при изгибе и сжатии определяли в соответствии с требованиями EN 196-1, остаточная прочность бетонов при температуре нагрева 800 °С — по ГОСТ 20910. Термостойкость в водяных теплосменах оценивали на образцах-кубах с ребром 7 см по ГОСТ 20910. Водостойкость образцов характеризовалась коэффициентом размягчения. Его значение принималось равным отношению прочности образцов при сжатии в водонасыщенном и исходном состоянии. Морозостойкость бетонов определяли на образцах-кубах с ребром 7 см по ГОСТ 10060.2. Оптимальную продолжительность выщелачивания трепела устанавливали путем определения концентрации SiO<sub>2</sub> осветленной части суспензии после выдержки при 95 °С. Так, для принятых соотношения S:L и концентрации раствора NaOH максимальная концентрация SiO<sub>2</sub> достигается через 1 ч и составляет 160 г/л; силикатный модуль суспензии 1,37. Увеличение продолжительности выщелачивания до 4 и 8 ч не ведет к существенному изменению концентрации SiO<sub>2</sub>, следовательно, можно принять, что процесс выщелачивания протекает в течение 1 ч.

На дифрактограмме отмытого нерастворимого остатка суспензии после 1-ч термообработки (рис. 1, б) отсутствуют отражения, соответствующие β-кristобалиту, и сильнодисперсный рефлекс в диапазоне 2θ = 18÷26 град (см. рис. 1, а), соответствующий аморфному SiO<sub>2</sub>. Этот факт свидетельствует о растворении опал-кristобалитовой составляющей трепела с образованием суспензии жидкого стекла. Результаты сканирующей электронной микроскопии нерастворимого остатка подтверждают его дифракционную картину. На рис. 2, в. з видны зерна кварца и глинистая составляющая трепела, имеющая слоистое и чешуйчатое строение. Наличие разновидностей SiO<sub>2</sub> в виде глобул или

панцирей диатомей не идентифицируется, что указывает на их растворение в щелочном растворе. Таким образом, нерастворимый остаток суспензии представляет собой смесь, состоящую преимущественно из минералов, содержащихся в трепеле до выщелачивания: кварца, монтмориллонита и иллита. Продукты взаимодействия глинистых минералов с NaOH в виде синтетических цеолитов установить не удалось. По-видимому, сдерживающим фактором в образовании этих продуктов является наличие силикатных анионов различной степени полимеризации (в отличие от исходного предположения).

В табл. 2 приведены результаты исследований основных свойств шлакощелочных вяжущих в зависимости от вида затворителя. Жидкое стекло и нерастворимый остаток были получены путем центрифугирования суспензии 1-ч гидротермальной обработки. Все затворители вводили в эквивалентных по содержанию Na<sub>2</sub>O количествах, обеспечивающих равное весовое соотношение ДГШ : Na<sub>2</sub>O, что сказалось на различном содержании ДГШ и затворителя (см. табл. 2). Почти двукратное увеличение сроков начала и конца схватывания шлакощелочного вяжущего на нерастворимом остатке связано с добавлением воды, требуемой для обеспечения одинаковой консистенции смесей. Разбавление нерастворимого остатка неизбежно приводит к снижению общей концентрации гидроксид-ионов и, как следствие, к увеличению сроков схватывания и почти двукратному снижению предела прочности при сжатии. Сроки схватывания композиций на суспензии и полученном из нее жидком стекле существенно не зависят от типа затворителя и примерно соответствуют портландцементу.

Продукты взаимодействия суспензии и ДГШ в виде искусственного камня исследовали с применением рентгенофазового анализа. Помимо отражений, характерных для монтмориллонита, иллита и кварца, идентифицируется рефлекс

при 0,303 нм ( $2\theta = 29,1$  град), что указывает на кристаллическую природу новообразований камня. Однако идентифицировать синтезированный продукт твердения не представляется возможным. Как видно из табл. 2, наибольшей прочностью обладает шлакощелочное вяжущее на суспензии. Причиной тому может служить как введение в смесь дополнительного микронаполнителя в виде частиц нерастворимого остатка суспензии, способствующего более упорядоченной упаковке мелкодисперсных компонентов вяжущей системы, так и упрочняющее влияние новообразований камня.

В табл. 3 приведены основные свойства шлакощелочных бетонов с применением трех видов затворителей. Образцы на нерастворимом остатке имеют пониженную среднюю плотность, что связано с более высоким содержанием глинистых фракций. Такая смесь в результате требует дополнительного введения воды для достижения одинаковой жесткости, что, в свою очередь, создает повышенную пористость цементной матрицы после твердения. Повышенная пористость образцов на нерастворимом остатке подтверждается тем, что их водопоглощение вдвое превосходит водопоглощение образцов на суспензии и жидком стекле (см. табл. 3). В результате предел прочности при изгибе образцов на нерастворимом остатке (6,2 МПа) и сжатии (46 МПа) почти вдвое ниже, чем у образцов на суспензии и жидком стекле. Как и в случае с вяжущими композициями (см. табл. 2), снижение прочности образцов на нерастворимом остатке, возможно, связано со снижением концентрации гидроксид-ионов в результате разбавления смеси водой для достижения одинаковой жесткости. Наибольший предел прочности при сжатии имеют образцы на суспензии (88 МПа), у образцов на жидком стекле она несколько ниже (82 МПа). В первом случае это, по-видимому, связано с введением дополнительного микронаполнителя из нерастворимого остатка суспензии, что

Таблица 2. Свойства шлакощелочного вяжущего в зависимости от вида затворителя

Состав	Тип затворителя	ДГШ / затворитель, %	Сроки схватывания, ч -- мин		Предел прочности при сжатии, МПа
			начало	конец	
1	Суспензия	70 / 30	1 – 00	3 – 00	77,2
2	Жидкое стекло	71 / 29	1 – 05	3 – 00	72,0
3	Нерастворимый остаток	66 / 34	1 – 55	6 – 30	40,4

Таблица 3. Свойства жаростойких бетонов в зависимости от вида затворителя

Состав	Тип затворителя	Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа		Водопоглощение, мас. %	Коэффициент размягчения	Остаточная прочность, %	Термостойкость, водяные теплосмены
			при изгибе	при сжатии				
1	Суспензия	2550	11,6	88,0	1,4	0,90	111	26
2	Жидкое стекло	2560	12,4	82,0	1,2	1,00	139	32
3	Нерастворимый остаток	2505	6,2	46,0	3,6	0,87	134	18

создает более упорядоченную упаковку частиц цементной матрицы. Похожая закономерность наблюдается у шлакощелочных вяжущих (см. табл. 2, составы 1 и 2). Однако при определении предела прочности при изгибе образцов наблюдается обратная картина: 12,4 против 11,6 МПа при использовании в качестве затворителя жидкого стекла и суспензии соответственно. Причину несоответствия пока установить не удается.

Наибольшей водостойкостью обладают образцы на жидком стекле, т. е. без глинистых примесей. По сравнению с образцами на жидком стекле использование суспензии и нерастворимого остатка снижает коэффициент размягчения образцов от 1 до 0,9 и 0,87 соответственно (см. табл. 3). Наблюдается прямая зависимость коэффициента размягчения образцов от их водопоглощения: с ростом последнего коэффициент размягчения снижается. Таким образом, рост содержания в материале нерастворимого остатка приводит к увеличению его пористости за счет необходимости введения дополнительного количества воды для достижения одинаковой жесткости бетонных смесей. Увеличение пористости вполне закономерно приводит к снижению коэффициента размягчения образцов. В прямой взаимосвязи от водопоглощения находится также и морозостойкость образцов. При этом число циклов замораживания-оттаивания у составов на суспензии, жидком стекле и нерастворимом остатке составляет 260, 290 и 40 соответственно. Такие показатели морозостойкости образцов косвенно характеризуют их капиллярную пористость, которая, как и водопоглощение (см. табл. 3), возрастает в ряду затворителей: жидкое стекло – суспензия – нерастворимый остаток. Увеличение содержания в образце нерастворимого остатка вызывает увеличение его капиллярной пористости и водопоглощения, что негативно сказывается на способности образца выдерживать циклы попеременного замораживания-оттаивания, сохраняя при этом требуемую прочность.

Остаточная прочность полученных бетонов превышает исходную (после традиционного режима твердения) и, увеличиваясь в ряду затворителей: жидкое стекло – суспензия – нерастворимый остаток, составляет 139, 134 и 111 % соответственно. Вероятнее всего, увеличение прочности после нагревания связано с упрочнением цементной матрицы за счет формирования безводных силикатных новообразований — аналогов полевошпатных минералов типа анальцима, альбита и т. п. При этом вклад количественного содержания нерастворимого остатка в увеличение прочности неоднозначен, так как прирост прочности образцов на жидком стекле и нерастворимом остатке максимален (см. табл. 3), тогда как на суспензии — минимален.

Более явная закономерность влияния содержания нерастворимого остатка на свойства

шлакощелочных жаростойких бетонов прослеживается при исследовании их термостойкости. Так, количество водяных теплосмен возрастает с уменьшением содержания нерастворимого остатка в ряду затворителей: нерастворимый остаток – суспензия – жидкое стекло (от 18 до 32 теплосмен, см. табл. 3). Аналогичная картина наблюдается для изменения пористости, водостойкости и морозостойкости образцов в указанном ряду. Следовательно, наиболее вероятной причиной возрастания термостойкости бетонов наряду со снижением содержания нерастворимого остатка является уменьшение пористости. Так, цикличность нагревания – водонасыщения, по-видимому, оказывает расклинивающее воздействие на систему цементная матрица – заполнитель, что еще больше усугубляется при повышении пористости за счет необходимости введения в бетон затворителя с нерастворимым остатком.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Отработана методика получения трех видов силикатнатриевых затворяющих реагентов для приготовления шлакощелочных вяжущих и жаростойких бетонов: суспензия, полученная после ее центрифугирования, жидкое стекло и нерастворимый остаток в виде густой массы. Прочность бетонов существенно зависит от вида затворителя, несмотря на то что он вводился в эквивалентных по содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$  количествах. В ряду суспензия – жидкое стекло – нерастворимый остаток предел прочности бетонов при сжатии снижается и составляет 88, 82 и 46 МПа соответственно.

2. Введение дополнительного количества воды для получения равноподвижных бетонных смесей (в случае применения суспензии и нерастворимого остатка) приводит к увеличению капиллярной пористости бетонов и их водопоглощения в ряду жидкое стекло – суспензия – нерастворимый остаток, что отрицательно сказывается на водостойкости и морозостойкости бетонов на суспензии и нерастворимом остатке.

3. Применение предложенных затворителей и заполнителя в виде хвостов обогащения титаномагнетитов открывает перспективы получения жаростойких бетонов на шлакощелочном вяжущем с остаточной прочностью до 139 % (нагрев до 800 °С) и термостойкостью до 32 водяных теплосмен.

4. С экономической точки зрения особое внимание заслуживает применение нерастворимого остатка. Являясь побочным продуктом производства жидкого стекла мокрым способом, он может служить самостоятельным затворителем шлакощелочного бетона, имеющего предел прочности при сжатии 46,0 МПа, остаточную прочность 134 % и выдерживающего до

18 циклов водяных теплосмен. Однако высокое содержание нерастворимых глинистых фракций требует дополнительных мер по снижению капиллярной пористости бетона, возникающей из-за повышенной водопотребности.

**Библиографический список**

1. **Русина, В. В.** Основы получения жидкого стекла из техногенного сырья / В. В. Русина, Е. В. Корда // Цемент и его применение. — 2012. — № 3. — С. 108–114.
2. **Карнаухов, Ю. П.** Особенности получения поризованных материалов для ограждающих конструкций из вспененного наполненного жидкого стекла / Ю. П. Карнаухов, С. А. Белых, Т. А. Лебедева, А. И. Кудряков // Изв. вузов. Строительство. — 2003. — № 2. — С. 59–63.
3. **Глебов, М. П.** Использование техногенных стоков целлюлозного производства при изготовлении стенового материала полусухого прессования / М. П. Глебов, Н. А. Лохова, В. В. Шарова, С. В. Патраманская // Изв. вузов. Строительство. — 2001. — № 1. — С. 49–53.
4. **Иванов, Н. К.** Структурообразование в системах на основе жидкого стекла и опаловых пород / Н. К. Иванов, С. С. Радаев, С. М. Шорохов // Строительные материалы. — 1998. — № 8. — С. 24, 25.
5. **Иванов, Н. К.** Изготовление строительных материалов на основе опалового сырья месторождений Тюменской и Свердловской областей / Н. К. Иванов, С. А. Суворов, С. В. Склянов // Изв. вузов. Строительство. — 2002. — № 5. — С. 43–46.
6. **Иващенко, Ю. Г.** Свойства силикатнатриевого связующего, полученного на основе силицитовых пород методом гидротермального синтеза / Ю. Г. Иващенко, А. В. Страхов // Вестник Саратовского ГТУ. — 2010. — Т. 4, № 1 (49). — С. 193–200.
7. **Purdon, A. O.** The action of alkali on blast-furnace slag / A. O. Purdon // J. Soc. PCHEM. INDUSTRY, LONDON. — 1940. — Vol. 59, № 53. — P. 191–202.
8. **Волянский А. А.** Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / А. А. Волянский, В. Д. Глуховский, В. В. Гончаров [и др.] ; под общей ред. В. Д. Глуховского. — Киев : Вища школа, 1979. — 231 с.

9. **Balayan, M. A.** Properties of siliceous solutions based on Ural diatomites / M. A. Balayan, A. G. Balekaev // Glass Ceram. — 1988. — Vol. 45, № 9. — P. 325–327.
10. **Филиппович, Е. Н.** Выбор оптимальной обработки диатомита Инзенского месторождения для получения кристаллических силикатов натрия / Е. Н. Филиппович, А. И. Хацринов, Т. В. Егорова // Вестник КазГУ. — 2010. — № 8. — С. 272–276.
11. **Breck, D. W.** Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use / D. W. Breck. — New York : Wiley, 1973. — 771 p.
12. **Ruiz-Santaquiteria, C.** Clay reactivity: production of alkali activated cements / C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, J. Skibsted, A. Palomo // Applied Clay Science. — 2013. — Vol. 73. — P. 11–16.
13. **Иванов, Н. К.** Степень полимеризации и щелочность жидких стекол / Н. К. Иванов, К. С. Иванов, С. С. Радаев // Техника и технология силикатов. — 2015. — № 4. — С. 12–18.
14. **Кривенко, П. В.** Шлакощелочные вяжущие нового поколения / П. В. Кривенко, Ж. В. Скурчинская, Ю. А. Сидоренко // Цемент. — 1991. — № 11/12. — С. 4–8.
15. **Ахтямов, Р. Р.** Жаростойкий бетон повышенной термостойкости на шлакощелочном вяжущем / Р. Р. Ахтямов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 3. — С. 43–46.
16. **Сеньковский, Ю. Н.** Литогенез кремнистых толщ юго-запада СССР / Ю. Н. Сеньковский. — Киев : Наукова думка, 1977. — 127 с.
17. **Sokolovich, V. E.** Rapid method of determining the modulus of sodium silicate solution / V. E. Sokolovich // Glass Ceram. — 1963. — Vol. 20, № 9. — P. 471, 472.
18. **Борисенко, Л. Ф.** Комплексное использование титаномагнетитовых руд / Л. Ф. Борисенко, Л. М. Делицын, В. А. Полубабкин, Е. Д. Усков. — М. : МПР РФ. ЗАО «Геоинформарк», 1997. — 65 с. ■

Получено 12.04.17  
© К. С. Иванов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



И. А. Румянцев (✉), к. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

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

УДК 666.798.2-486

## ОБЛЕГЧЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРМЕТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТИТАНИРОВАНИЯ

Методом горячего прессования получены композиционные армированные керметы на основе SiC, TiC и TiB<sub>2</sub>. В качестве металлической связки использовали титан, введенный в состав материала на стадии перемешивания компонентов. Плотность полученных материалов в 1,5–2,0 раза ниже плотности спеченных керамометаллических материалов при соизмеримых уровнях механических свойств.

**Ключевые слова:** керамометаллические материалы (керметы), титанирование, SiC, TiC, TiB<sub>2</sub>, борные волокна.

**В** настоящее время идут активное развитие и модернизация науки и техники. Осуществление различных проектов требует создания новых материалов с повышенным уровнем характеристик, в связи с чем актуальным является применение композиционных материалов в различных отраслях промышленности. Композиционный материал состоит из двух или нескольких компонентов, которые различаются по своей природе или химическому составу и объединены в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими. Оптимальное сочетание компонентов позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от свойств отдельных составляющих.

Одним из перспективных видов композиционных материалов являются материалы с керамической матрицей. По сравнению с металлическими керамические материалы обладают комплексом уникальных свойств: способностью сохранять уровень свойств в окислительной среде при температурах выше 1200 °С, хорошей износостойкостью, отличными коррозионными свойствами, малой плотностью, низким ТКЛР. Однако ограниченность ресурсов, составляющих сплавы, существенно снижает эффективность и экономическую рентабельность их применения [1, 2]. В основе получения таких материалов на базе керамических матриц лежит процесс изменения фазового состояния системы в результате образования центров кристаллизации и роста кристаллов (зерен) в процессе твердо- и жидкофазного

спекания, а также горячего прессования. Такие материалы готовят путем смешения компонентов (порошков) в различных установках с последующим формованием заготовок методом литья, что позволяет получать изделия сложной геометрической формы.

Широкое распространение нашли также керамометаллические материалы (керметы), полученные путем пропитки керамической матрицы металлами [3]. Керметы получают спеканием смесей порошков неметаллических компонентов — тугоплавких оксидов, карбидов, боридов и металлов. В качестве металлической составляющей используют металлы подгруппы железа (Ti, Co, Cr, Fe, Ni). Такие материалы обладают рядом ценных свойств, присущих как керамике (высокие твердость и прочность, малая ползучесть), так и металлу (высокая теплопроводность, стойкость к ударным нагрузкам). Важным преимуществом керметов является также пониженная температура спекания, что предполагает упрощение технологии и уменьшение энергозатрат на производство изделий [4].

Керметы разделяют на несколько групп: оксидные (оксид – металл), карбидные (карбид – металл), нитридные (нитрид – металл) и боридные (борид – металл). Неметаллические вещества придают керметам требуемые эксплуатационные свойства — твердость, жаропрочность и износостойкость, а металлическая фаза объединяет кермет в монолитный материал, обеспечивая изделиям необходимые прочность и пластичность [5, 6]. В научно-технической литературе широко описаны методы получения и исследования свойств керметов. Так, отмечено, что металлы Fe, Ni и Co хорошо смачивают частицы карбида кремния [7]. За счет этого добавки металлов позволяют повысить вязкость разрушения материалов на основе SiC, а также снизить температуру жидкофазного спекания. В статье [8] приведены свойства материалов на основе SiC при пропитке металлами Fe,



И. А. Румянцев  
E-mail: f1n\_xek@bk.ru

С. Н. Перевислов  
E-mail: perevislov@mail.ru

Ni, Co, Ti, Mo и вероятность образования силицидов и карбидов на границе раздела фаз (рис. 1). Образование, например, тугоплавкого карбида титана при пропитке расплавом Ti может сопровождаться увеличением жаропрочности и жаростойкости материалов, а образование MoSi<sub>2</sub> увеличивает окалинностойкость при температурах выше 1500 °С.

В статье [9] описаны результаты исследований прочностных характеристик при ударно-волновом нагружении кермета на основе диборида титана с металлической связкой в виде железа по сравнению со сталью 20. Прочность сплава TiB<sub>2</sub>-Fe (50/50 мас. %) в 4,5 раза больше прочности стали 20 ( $\sigma_{ст} = 330$  МПа) при меньшей на 25 % массе. Таким образом, из результатов анализа прочностных свойств металлов и сплавов видна целесообразность разработки состава керметов для достижения высоких значений жаропрочности. Свойства керметов, полученных свободным спеканием в системе TiC-Ni(Fe) в сравнении с керамическими материалами и сплавами, приведены в табл. 1 [10, 11]. Высокий уровень механических свойств материалов TiC-Me показывает превосходство керметов над керамическими и металлическими материалами.

В статье [12] показано влияние добавки Mo (в количестве до 15 мас. %) на механические свойства материала на основе TiC. Значения предела прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  и твердости по Виккерсу HV в зависимости от концентрации Mo показаны на рис. 2. При повышении концентрации Mo в составе материала на основе карбида титана значения  $\sigma_{изг}$  и HV повышаются. Оптимальной является добавка 10 мас. % Mo (см. рис. 2), при которой HV = 17,4 ГПа. Влияние количества металлической связки Ni-Cr [13], Ni-Mo [14, 15] и Fe-Cr [16-18] на свойства материалов на основе TiC и TiB<sub>2</sub> [19] показано в табл. 2. При увеличении количества металлической связки повышаются плотность, уровень прочности при изгибе и вязкости разрушения (пористость полученных материалов < 7 %). Твердость по Виккерсу снижается при повышении содержания металлической связки, имеющей более низкую твердость, чем TiC и TiB<sub>2</sub>. Уровень механических свойств керметов выше, чем у спеченных материалов в системе TiC-TiB<sub>2</sub>-SiC [20, 21]. В связи с этим открываются перспективы для использования таких материалов в условиях повышенных механических нагрузок.

Для получения керметов в данной работе использовали порошки SiC (марки М 40) с размером частиц  $d_{0,5} = 29,0$  мкм, TiC с  $d_{0,5} = 42,3$  мкм и TiB<sub>2</sub>

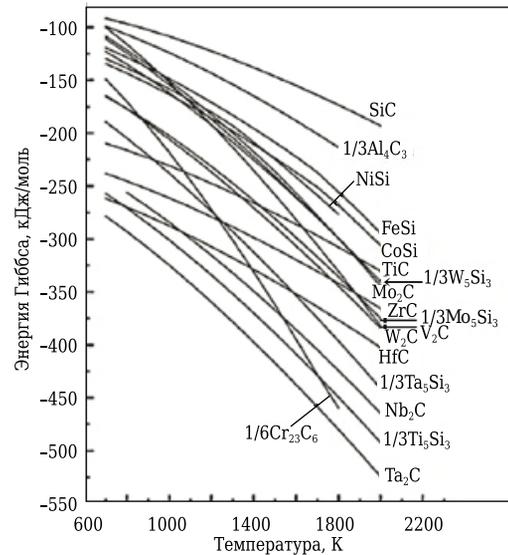


Рис. 1. Свободная энергия Гиббса образования основных карбидов и силицидов

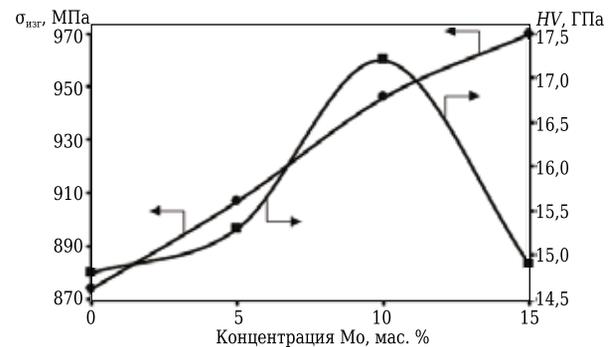


Рис. 2. Зависимости  $\sigma_{изг}$  и HV материала на основе TiC от концентрации Mo

с  $d_{0,5} = 23,8$  мкм. Порошок титана (марки ПТК-1) с  $d_{0,5} = 64,7$  мкм измельчали в планетарной мельнице до  $d_{0,5} = 1,4$  мкм. Исходные порошки из 80 об. % SiC (TiC, TiB<sub>2</sub>) + 10 об. % Ti перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта в течение 10 ч. Для упрочнения кермета в состав

Таблица 1. Сравнительные свойства керметов и керамических материалов

Материал	Температура испытания, °С	Предел прочности, МПа		Твердость по Виккерсу HV, ГПа	Вязкость разрушения K <sub>IC</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>
		при сжатии	при изгибе		
TiC-Ni	20	2750	950	15,0-16,0	10,5
	600	2300	900	-	-
	975	945	800	-	-
TiC-Fe	20	2490	610	15,0-16,0	8,9
	600	2000	590	-	-
	975	750	450	-	-
Сплав на основе Ni	20	1500	1700	8,4	13,8
	600	1100	1200	-	-
	975	700	820	-	-
Сплав на основе Fe	20	940	1550	7,2	17,3
	600	690	950	-	17,6
	975	-	-	-	-
TiC	20	1380	520	27,0	9,7
	600	-	-	-	-
	975	875	450	-	-
SiC	20	1900	380	22,0	4,5
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20	2300	750	18,0	5,5

Таблица 2. Состав и свойства материалов на основе TiC и TiB<sub>2</sub>

Химический состав, мас. %						Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	σ <sub>изг</sub> , МПа	K <sub>Ис</sub> , МПа·м <sup>1/2</sup>	HV, ГПа
TiC	Ni	Cr	Mo	Fe	TiB <sub>2</sub>				
60	32	8	–	–	–	6,2	1,3–1,4	4,4	9,5
50	40	10	–	–	–	6,5	1,6–1,7	5,7	7,9
35	52	13	–	–	–	6,9	1,7–1,8	9,1	5,9
85	12	–	3	–	–	5,2	0,9–1,0	3,2	12,3
75	20	–	5	–	–	5,7	1,0–1,1	3,8	11,5
85	–	3	–	12	–	5,0	1,0–1,1	3,2	11,8
75	–	5	–	20	–	5,4	1,1–1,2	3,9	11,0
–	12	–	3	–	85	4,8	0,8–0,9	3,0	14,5
–	20	–	5	–	75	5,4	0,9–1,0	3,6	12,5

Таблица 3. Свойства горячепрессованных композиционных керметов

Исходный состав материалов	ρ±0,02, г/см <sup>3</sup>	Π±0,1, %	σ <sub>изг</sub> ±10, МПа	K <sub>Ис</sub> ±0,2, МПа·м <sup>1/2</sup>	HV±0,1, ГПа
80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B <sub>f</sub>	2,88	11,3	630	6,8	9,5
80 об. % TiB <sub>2</sub> + 10 об. % Ti + 10 об. % B <sub>f</sub>	3,87	9,8	595	6,0	10,4
80 об. % TiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B <sub>f</sub>	4,16	10,4	780	8,2	9,8

материала вводили борные волокна — 10 об. % B<sub>f</sub> (диаметр 140 мкм, длина 0,5–2,0 мм). Смесь порошков SiC (TiC, TiB<sub>2</sub>) + Ti + B<sub>f</sub> перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч. Суспензии сушили, порошки гранулировали. Керметы получали методом горячего прессования при температуре 1600 °С и давлении 30 МПа в вакууме. Полученные керметы разрезали на образцы размерами 5×5×20±25 мм, на которых определяли физико-механические характеристики.

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, предел прочности при изгибе — на разрывной машине «Shimadzu AG-300kNX», твердость по Виккерсу — на твердомере «Shimadzu HNV-G», вязкость разрушения материалов — по длине трещин, исходящих из диагоналей отпечат-

ка Виккерса. Микроструктуру образцов исследовали на электронном микроскопе «Quanta 200». Свойства материалов представлены в табл. 3, микроструктура показана на рис. 3.

Титан, пропитываемая пористую заготовку, частично растворяет борные волокна (см. рис. 3). При увеличении количества титана в исходном материале повышается вероятность растворения волокон B<sub>f</sub>, что будет снижать уровень механических свойств. Температуры горячего прессования (1600 °С) достаточно для равномерного распределения титана между

зернами основной фазы и максимального уплотнения материала (см. табл. 3). Хаотичное распределение волокон по объему материала затрудняет смачивание титановым расплавом исходной заготовки, что приводит к повышенной пористости спеченных керметов. Полученные материалы достигают высокого уровня прочности при изгибе: σ<sub>изг</sub> материала 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B<sub>f</sub> составляет (630±10) МПа, что на 30 % выше, чем у материала состава 80 об. % SiC + 20 об. % YAG [22] (σ<sub>изг</sub> = 450÷470 МПа).

Разрушение материала идет частично по интеркристаллитному, частично по транскристаллитному механизму. Трещина, доходя до твердого зерна, стремится обогнуть или разрушить его, снижая энергию. Огибая волокна в составе композиционного кермета, трещина увеличивает свой путь, что повышает (по сравнению с керамометаллическими материалами [7, 13–19]) уровень вязкости разрушения; K<sub>Ис</sub> = (8,2±0,2) МПа·м<sup>1/2</sup> для материала состава 80 об. % TiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B<sub>f</sub>. Твердость материалов зависит от твердости входящих в них компонентов и общей пористости. При введении волокон для керметов с высокой пористостью наблюдается заниженный уровень твердости по Виккерсу (см. табл. 3) по сравнению с твердостью спеченных материалов (без волокон и металлической связки) [20–22].

Поэлементный фазовый микроанализ трех участков доказал: 1) соответствие фазы участка 1 (см. рис. 3) составу карбида кремния с небольшими примесями кислорода (табл. 4); 2) в составе фазы участка 2, помимо титана, присутствуют бор и кремний, что указывает на частичное растворение волокон B<sub>f</sub> и небольшое растворение частиц SiC в титановом расплаве; 3) состав фазы участка 3 включает небольшое количество Ti (см. табл. 4), что указывает на взаимную растворимость титана в поверхностном слое борных волокон.

Полученные керметы обладают пониженной плотностью при умеренной пористости (см. табл. 3). Более высокие механические характеристики кер-

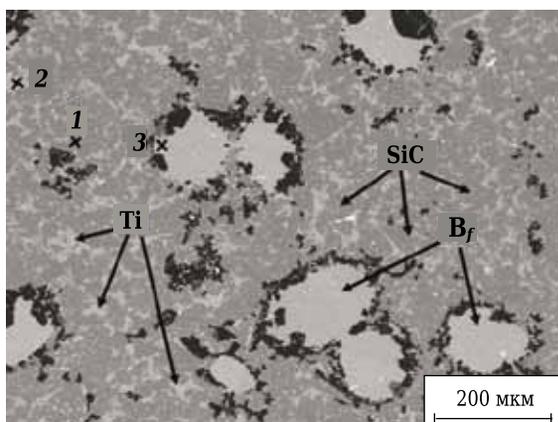


Рис. 3. Микроструктура материала состава 80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B<sub>f</sub>; обозначения — в тексте

Таблица 4. Элементный состав кермета (80 об. % SiC + 10 об. % Ti + 10 об. % B<sub>f</sub>)

Участок на рис. 3	Содержание элемента в материале, мас. %				
	Si K	C K	O K	Ti K	B K
1	69,12	28,94	1,94	0	0
2	0,20	0	2,74	78,43	18,63
3	0	0	0,85	0,81	98,34

метов ( $\sigma_{изг}$ ,  $K_{IC}$ ) по сравнению со спеченными материалами позволяют использовать керметы в качестве облегченных конструкционных материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании данных из научно-технической литературы можно подтвердить, что керамометаллические материалы используются в различных отраслях промышленности. Такие материалы отличаются высокой плотностью (6,0–6,5 г/см<sup>3</sup>), улучшенными механическими свойствами и низкой температурой спекания, что позволяет сократить затраты энергоресурсов на производство. Методом горячего прессования получены облегченные ар-

мированные керметы на основе SiC, TiC и TiB<sub>2</sub>. В качестве металлической связки использован титан, введенный в состав материала на стадии перемешивания компонентов. Плотность полученных материалов в 1,5–2,0 раза ниже плотности спеченных керамометаллических материалов при соизмеримых уровнях механических свойств. Керметы можно считать перспективными материалами за счет комбинации свойств металлов и керамики.

\*\*\*

Авторы выражают благодарность м. н. с. М. В. Томкович за исследование образцов методом электронной микроскопии.

## Библиографический список

1. **Кабалов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Кабалов, Д. В. Гращенков [и др.] // ВИАМ : Российский химический журнал. — 2010. — № 4. — С. 20–35.
2. **Карбасов, Ю. С.** Новые материалы / Ю. С. Карбасов. — М. : МИСиС, 2002. — 736 с.
3. **Кербер, М. Л.** Композиционные материалы / М. Л. Кербер // Соросовский образовательный журнал. — 1999. — № 4. — С. 33–41.
4. **Ключникова, Н. В.** Керамометаллические композиционные материалы с высоким содержанием алюминия / Н. В. Ключникова // Современные проблемы науки и образования. — 2011. — № 6. — С. 107–113.
5. **Кислый, П. С.** Керметы / П. С. Кислый, Н. И. Боднарчук [и др.] — Киев : Наукова думка, 1985. — 272 с.
6. **Михайлов, А. Г.** Применение огнеупорных материалов в топках газотрубных котлов / А. Г. Михайлов, П. А. Батраков // Омский научный вестник. — 2011. — № 3. — С. 138, 139.
7. **Родимов, О. И.** Керамика на основе карбида кремния с добавками металлов подгруппы железа / О. И. Родимов, Н. А. Макаров // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — № 7. — С. 96, 97.
8. **Liu, G. W.** Survey on wetting of SiC by molten metals / G. W. Liu, M. L. Muolo, F. Valenza, A. Passerone // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36, № 4. — P. 1177–1188.
9. **Белов, Н. Н.** Исследование методом компьютерного моделирования прочностных свойств металлокерамики на основе диборида титана при ударно-волновом нагружении / Н. Н. Белов, Н. Т. Югов [и др.] // Математика и механика. — 2009. — № 3. — С. 68–80.
10. **Мамлеев, Р. Ф.** Износостойкие изделия из керметов на основе карбида титана / Р. Ф. Мамлеев // Заготовительные производства в машиностроении. — 2010. — № 11. — С. 41–46.
11. **Мамлеев, Р. Ф.** Износостойкие керметы на основе карбида титана / Р. Ф. Мамлеев // Материалы в машиностроении. — 2014. — № 6. — С. 47–52.
12. **Li, Y.** Effect of Mo addition on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade TiC–TiN–WC–Mo<sub>2</sub>C–Co cermets / Y. Li, N. Liu, X. Zhang, C. Rong // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2008. — Vol. 26, № 3. — P. 190–196.
13. **Квон, Св. С.** Влияние состава металлической связки на свойства материалов на основе карбида ти-

- тана / Св. С. Квон, Т. С. Филиппова, Е. А. Сидорина // Сборник трудов КарГТУ. — 2012. — № 4. — С. 21–24.
14. **Kong, J. H.** Sintering properties of TiC–Ni–Mo cermet using nanosized TiC powders / J. H. Kong, Z. Fu, R. Koc // Advances in solid oxide fuel cells and electronic ceramics II: Ceramic engineering and science proceedings. — 2016. — Vol. 37, № 3. — P. 39, 40.
15. **Zhilyaev, V. A.** Regularities of the contact interaction of titanium carbide with Ni and Ni–Mo melts / V. A. Zhilyaev, E. I. Patrakov, V. V. Fedorenko // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 243–250.
16. **Kiviö, M.** Interfacial phenomena in Fe–TiC systems and the effect of Cr and Ni / M. Kiviö, L. Holappa, T. Yoshikawa, T. Tanaka // High Temp. Mater. Processes (London). — 2012. — P. 645–656.
17. **Olejnik, E.** Hardness and wear resistance of TiC–Fe–Cr locally reinforcement produced in cast steel / E. Olejnik, Ł. Szymański, P. Kurtyka, T. Tokarski // Archives of foundry engineering. — 2016. — Vol. 16, № 2. — P. 89–94.
18. **Umanskyi, O. P.** Wetting and interfacial behavior of Fe-based self-fluxing alloy–refractory compound systems / O. P. Umanskyi, M. V. Pareiko, M. S. Storozhenko, V. P. Krasovskyy // Journal of superhard materials. — 2017. — Vol. 39, № 2. — P. 99–105.
19. **Gu, M.** Effect of (Ni, Mo) and TiN on the microstructure and mechanical properties of TiB<sub>2</sub> ceramic tool materials / M. Gu, C. Huang, B. Zou, B. Liu // Mater. Sci. Eng., A. — 2006. — Vol. 433, № 1. — P. 39–44.
20. **Zhao, G.** Microstructure and mechanical properties at room and elevated temperatures of reactively hot pressed TiB<sub>2</sub>–TiC–SiC composite ceramic tool materials / G. Zhao, C. Huang, N. He [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 4. — С. 5353–5361.
21. **Yu, Z.** Single-source-precursor synthesis, microstructure and high temperature behavior of TiC–TiB<sub>2</sub>–SiC ceramic nanocomposites / Z. Yu, Y. Pei, S. Lai [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 8. — С. 5949–5956.
22. **Перевислов, С. Н.** Влияние активирующих добавок алюмоиттриевого граната и магнезиальной шпинели на уплотняемость и механические свойства SiC керамики / С. Н. Перевислов, В. Д. Чулов, М. В. Томкович // Вопросы материаловедения. — 2011. — № 1. — С. 123–129. ■

Получено 05.06.17

© И. А. Румянцев, С. Н. Перевислов, 2017 г.

Д. т. н. **В. В. Иванов**<sup>1</sup>, д. х. н. **П. В. Поляков**<sup>1</sup>, к. т. н. **Г. Е. Нагибин**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **Е. Н. Федорова**<sup>1,2</sup>, **Н. В. Суходоева**<sup>1</sup> (✉)

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup> СКТБ «Наука» ИВТ СО РАН, г. Красноярск, Россия

УДК 620.22-419.8:666.3]:66.063.5

## О МИНИМАЛЬНОМ СОДЕРЖАНИИ TiB<sub>2</sub> В КАТОДНОМ КОМПОЗИТЕ, СМАЧИВАЕМОМ АЛЮМИНИЕМ

Обосновано минимальное содержание функционального компонента (диборида титана TiB<sub>2</sub>) в катодном огнеупорном материале, которое обеспечивает его смачивание жидким алюминием. Установлено, что полное смачивание катода алюминием наблюдается при некотором минимальном содержании TiB<sub>2</sub> в порошковом композите (16–18 об. %), когда формируется, по теории протекания, «бесконечный кластер» — связанная перколяционная сетка из частиц диборида титана. Объем смачиваемого композита, содержащий фиксированное количество (например, 1 кг) TiB<sub>2</sub>, не зависит от его фазового состава и пористости, но определяется объемным содержанием диборида. Оптимальным следует считать содержание TiB<sub>2</sub> в интервале 18–20 об. %, которое создает надежное сплошное смачивание композиционной поверхности.

**Ключевые слова:** электролиз алюминия, смачиваемый катодный материал (СКМ), композиционный материал, диборид титана, «бесконечный кластер» (БК), перколяция.

### ВВЕДЕНИЕ

**Ф**ундаментальной проблемой в области электролиза алюминия является создание огнеупорного материала для катода, смачиваемого алюминием. Такой катод полезен в действующих электролизерах для повышения срока их службы и улучшения экономических показателей и необходим в перспективных энергосберегающих технологиях, использующих дренажные ванны или ванны с вертикальными электродами [1, 2]. Идея смачиваемого катода начала разрабатываться в 80-х годах прошлого века, запатентовано множество технических решений, но до сих пор результаты исследований и опытно-промышленных испытаний, проводимых ведущими научными лабораториями в этой области и компаниями — производителями алюминия, серьезного воплощения в жизнь не получили. Это вызвано как сложностью задачи создания стабильного материала, длительно сохраняющего функциональные свойства, так и экономическими причинами — материал оказывается слишком дорогим. В основе решения задачи лежит необходимость создания физико-химической базы для прогнозирования его состава, свойств и технологии. Смачиваемый катодный материал (СКМ) должен иметь соответствующие применению характеристики, быть экономически целесообразным при многотоннажном промыш-

ленным применении, технологичным, состоять из доступных компонентов.

Общепризнано, что в качестве функционального компонента, обеспечивающего смачивание СКМ, наиболее приемлемым является TiB<sub>2</sub>, сочетающий высокую адгезию и смачиваемость при краевом угле ниже 90 град, а также высокую химическую стойкость под воздействием перегретых расплавов алюминия и фторидного электролита, окислительной газовой среды. Использование TiB<sub>2</sub> в виде плотной керамики ограничивается высокой стоимостью исходного порошка и энергоемкостью технологий изготовления монолитных изделий. Плотная керамика к тому же обладает серьезным недостатком в данном применении — низкой стойкостью к термодарам.

Концептуальными для материаловедения СКМ являются задачи снижения содержания диборида за счет введения в состав более дешевых наполнителей, упрощения технологии их производства, повышения их термостойкости. Исследования ведутся в основном в направлении разработки гетерофазных неспекаемых порошковых композитов, изготавливаемых по энергосберегающей технологии связывания фазовых компонентов в «искусственный камень» при относительно низких температурах, порядка рабочей температуры катода, за счет введения связок. В качестве приемлемых наполнителей с точки зрения химической стойкости к жидкому алюминию и низкой стоимости обычно рассматриваются Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и углерод, которые к тому же при определенных условиях участвуют в процессах формирования прочного монолитно-



Н. В. Суходоева  
E-mail: suhodoevanadezda@gmail.com

го тела как вещества-связки [3–9]. Связующие твердеют при низких температурах, обеспечивая прочность заготовок как низкотемпературные связки-клеи, и в то же время действуют как высокотемпературный цемент.

Очевидно, что количественное содержание каждого фазового компонента в композиционном СКМ общего состава  $TiB_2/Al_2O_3/C$ , а также их взаимное соотношение влияют на смачиваемость жидким алюминием, электропроводность, прочность, химическую стойкость, скорость изнашивания. Суммарное значение конкретного свойства такого материала определяется совокупностью соответствующих свойств отдельных фаз и зависит от множества факторов: фазового и дисперсионного составов, количественного соотношения компонентов, характера межфазного взаимодействия структурных единиц и др. Из-за комплексного воздействия многочисленных факторов свойства композиционного материала сложно прогнозировать. Смачиваемость композита — одно из таких слабо обоснованных свойств.

### О СМАЧИВАНИИ СКМ

В целом проблема смачивания пористых композиционных твердых поверхностей полностью не решена, хотя имеется большое количество публикаций по смачиванию пористых, шероховатых, химически неоднородных поверхностей, в том числе теоретического плана, на модельных системах и биологических объектах. Размеры неоднородностей на био-объектах лежат, как правило, в наноразмерной области, поэтому эти результаты трудно применить к практическим проблемам смачивания микрон неоднородных поверхностей. В исследованиях по инертным катодам такая информация, а также ясные и обоснованные суждения по вопросу смачивания отсутствуют. Поэтому решение данной проблемы представляет фундаментальный интерес с точки зрения теории смачивания композиционных твердых поверхностей и в то же время имеет практическое значение для выбора оптимального содержания дорогостоящего  $TiB_2$  в СКМ, т. е. обоснованной экономии и снижения себестоимости катодного материала.

Наш опыт лабораторных электрохимических испытаний образцов СКМ свидетельствует, что надежное и сплошное смачивание поверхности катода выделяющимся на нем алюминием наблюдается при некотором минимальном содержании порошка  $TiB_2$  в материале — обычно от 30 до 40 мас. % при общей пористости композита порядка 25–35 %. Такие цифры приводят и другие авторы (например, в отношении композитов  $TiB_2/C$ ) [4, 10]: предпочтительный минимум содержания  $TiB_2$  составляет 35 мас. %, хотя

смачивание может достигаться и при несколько меньших значениях.

Проанализируем несколько реальных составов СКМ из фазовых компонентов  $TiB_2$ ,  $Al_2O_3$  и C для сравнения объемной доли диборида. Оцененные величины объемного процентного содержания порошка  $TiB_2$  в СКМ для нескольких значений общей пористости  $\theta$  материала (5, 20 и 35 %) приведены в таблице. При расчетах теоретическую плотность  $d_T$  беспористого композита заданного состава вычисляли в предположении аддитивного вклада фазовых компонентов по известному соотношению

$$d_T = \frac{100}{a_1/d_1 + a_2/d_2 + a_3/d_3}, \quad (1)$$

где  $d_i$  — истинные плотности отдельных фазовых компонентов,  $г/см^3$ ;  $a_i$  — содержание этих компонентов в материале, мас. %. В расчетах приняты значения истинной плотности 4,5, 3,9 и 2,2  $г/см^3$  соответственно для  $TiB_2$ ,  $Al_2O_3$  и C.

Образцы катодов из материалов составов № 1, 3 и 4 пористостью около 35 % испытывали в лабораторном электролизере, показав удовлетворительное (№ 1) и хорошее, сплошное (№ 3, 4) смачивание поверхности алюминием. При содержании  $TiB_2$  в подобных композитах менее 30 мас. % в лучшем случае наблюдалось несплошное, «островковое» смачивание катодной поверхности.

Как показывают опыт и данные, приведенные в таблице, содержание порошка  $TiB_2$  во всех составах, проявивших функциональное соответствие, лежит несколько выше 15 об. %. Это значение соотносится с величиной порога протекания в теории перколяции и приводит к мысли о связи между существованием перколяционного кластера и смачиваемостью поверхности композиционного твердого тела, в котором способностью к смачиванию контактной жидкостью обладает лишь один фазовый компонент. В данном случае диборид титана.

Композит общего состава  $TiB_2/Al_2O_3/C$  состоит из фазовых компонентов, резко различающихся по свойствам. Описание обобщенной

### Объемное содержание фазы $TiB_2$ и удельный объем композита

№ состава	Состав СКМ, мас. %	$\theta, \%$	Содержание $TiB_2$ , об. %	Объем СКМ на 1 кг $TiB_2$ , $дм^3$
1	30TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20C	35	15,4	1,45
2	35TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –15C	35	19,0	1,17
3	40TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10C	35	22,0	1,00
4	40TiB <sub>2</sub> –60C	35	16,0	1,39
5	45TiB <sub>2</sub> –55C	35	18,6	1,20
6	40TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10C	20	27,4	0,81
7	35TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –15C	20	23,0	0,97
8	30TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20C	20	18,9	1,18
9	40TiB <sub>2</sub> –50Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10C	5	32,5	0,68
10	40TiB <sub>2</sub> –60C	5	23,3	0,95
11	35TiB <sub>2</sub> –65C	5	19,8	1,12

(или эффективной) проводимости этого типа композитов, являющихся пространственно-неоднородными средами со случайным распределением сильно неоднородных фазовых составляющих, базируется на теории протекания [11, 12]: при некотором критическом пороговом значении объемной доли  $X_c$  проводящего компонента его разрозненные включения смыкаются, возникает проводящий «бесконечный кластер» (БК) и проводимость системы скачком увеличивается. В окрестности перехода проводимость системы претерпевает резкое изменение, подобно изменению характеристик веществ при фазовых переходах. То есть существует критическая концентрация проводящей фазы (порог протекания), ниже которой нет «бесконечного кластера» и проводящие включения, частично объединенные в «изолированные кластеры», разделены прослойками плохо проводящих фаз. В этой области рост содержания проводящей фазы слабо влияет на проводимость материала, несколько повышая ее. При содержании  $X$  проводящей фазы выше порога протекания  $X_c < X < 0,5$  и малой проводимости второго компонента эффективная проводимость материала  $\tilde{\omega}$  также возрастает незначительно в соответствии с выражением

$$\tilde{\omega}/\tilde{\omega}_0 = \alpha (X - X_c)^k, \quad (2)$$

где  $\tilde{\omega}_0$  — проводимость высокопроводящей фазы;  $\alpha$  и  $k$  — константы. Теория дает также величину критического значения объемной доли  $X_c = 0,15 \pm 0,03$ , или  $(15 \pm 3)$  об. %, и  $k = 1,8 \pm 0,2$ . Сравнение экспериментальных результатов по различным системам [13] дало наиболее вероятные значения:  $X_c = 0,16 \pm 0,01$ ,  $k = 1,6$ ,  $\alpha = 1 \div 1,6$ . Экспериментально наблюдаемая величина объемной доли  $X_c = 0,16 \pm 0,01$  — стандартное значение для трехмерных задач теории протекания [14].

Аналогичные проблемы стоят в области проводящих композитов на основе полимерных матриц [15]. Хотя подход к решению задачи проводимости в таких системах несколько другой и предсказание пороговой объемной доли проводящего компонента базируется на решеточных моделях распределения его частиц, расчетная величина  $X_c$  совпадает с приведенной выше:  $X_c = 0,146 \div 0,167$ . Таким образом, содержание фазового компонента, обеспечивающего образование БК в беспористом композите, лежит в интервале 15–17 об. %. При этом пористость в расчетах объемных долей должна рассматриваться как отдельная фаза.

На основании изложенного можно обоснованно ожидать, что содержание более 15 об. % порошка  $TiB_2$  в СКМ приводит к образованию БК из диборидных частиц в материале. В связи с этим представляется достаточно очевидной взаимосвязь явления смачивания поверхности компози-

та и полного ее покрытия алюминием с наличием связанной перколяционной сетки из частиц функционального компонента  $TiB_2$  в объеме. Из таблицы видно, что при обычном уровне пористости  $\theta$  порядка 35 % надежное формирование БК из частиц  $TiB_2$  происходит при содержании  $TiB_2$  в интервале 35–45 мас. % (или 16–18 об. %) в зависимости от фазового состава. Снижение пористости материала (например, путем дополнительных пропиток смолами или пеками с последующим обжигом) дает возможность снизить содержание диборида в СКМ, удерживая при этом необходимый уровень его объемного содержания.

Следует обратить внимание на условность применения терминов «полное», «сплошное» смачивание химически неоднородной композиционной поверхности. В двухфазном композите поверхность состоит из участков смачиваемой фазы 1 (с достаточно высокой адгезией к жидкости), несмачиваемой фазы 2 (с низкой адгезией) и некоторой доли  $s_p$  выходящих на поверхность пор. Смачивания участков фазы 2, по-видимому, не происходит, но при некоторой определенной доле  $s_1$  фазы 1 наблюдается перекрытие несмачиваемых участков (их доля  $s_2$ ) жидкостью с выполнением общего требования понижения свободной энергии системы в этом процессе:

$$s_1\sigma_{13} + s_2\sigma_{23} < s_1\sigma_{13} + s_2\sigma_2,$$

где  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  и  $\sigma_2$  — соответственно межфазная энергия фазы 1 (жидкость), фазы 2 (жидкость) и поверхностная энергия фазы 2. В этой записи считаем, что  $s_1 + s_2 + s_p = 1$ , а занимаемая порами площадь остается свободной и энергия  $s_p\sigma_2$  одинакова в обеих частях неравенства.

Выше отмечалось, что  $X_c = 0,16$  — стандартное значение для трехмерных задач теории протекания. Но для двумерных задач порог протекания значительно больше:  $X_c = 0,5$ , что означает несвязность включений проводящей фазы в сечении перколяционного кластера. В качестве объяснения взаимосвязи смачиваемости поверхности с образованием объемного БК при  $X_c = 0,16$  может, по-видимому, служить следующее соображение: реальная рабочая поверхность композитного катода имеет весьма грубую шероховатость, существенно превышающую размер фазовых включений, и поэтому ее следует рассматривать как трехмерное явление. Кроме того, задача о смачивании здесь в какой-то мере подобна задаче зернограничного смачивания в поликристаллических материалах (см., например, [16]), так что жидкий алюминий проникает в объем по структуре БК.

## УДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕМ СКМ

По-видимому, весьма информативным показателем, в том числе и как полезная экономическая характеристика, является объем смачиваемого катодного композита, содержащий некоторое

фиксированное количество (например, 1 кг)  $TiB_2$ , т. е. удельный объем  $W$ . В таблице приведены рассчитанные значения удельного объема, которые, как видно, не зависят ни от фазового состава, ни от пористости, но закономерно связаны с объемным содержанием  $X$  диборида. Данные таблицы показаны на рисунке в виде графика зависимости удельного объема СКМ от объемного содержания  $TiB_2$ .

Сопоставление выражений для удельного объема композита в целом  $W$  и объемного содержания ключевого фазового компонента  $X$ , имеющего плотность  $d$ , показывает, что величины  $W$  и  $X$  связаны простым соотношением

$$W = \frac{100}{d} \cdot \frac{1}{X}, \quad (3)$$

или для композита с диборидом титана ( $d_{TiB_2} = 4,5 \text{ г/см}^3$ )

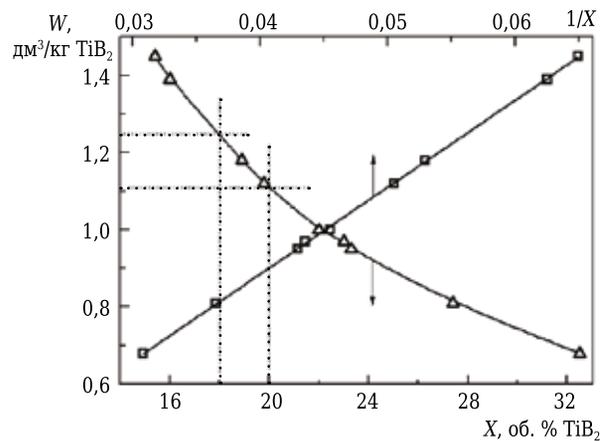
$$W = 22,2 \cdot \frac{1}{X}, \quad (4)$$

что и подтверждает линейность графика  $W-X$ , перестроенного в координатах  $W - 1/X$  (см. рисунок).

Беспористая керамика  $TiB_2$  ( $X = 100 \%$ ), как видно, имеет удельный объем  $W = 0,222 \text{ дм}^3/\text{кг}$ . Если считать оптимальным содержание  $TiB_2$  в интервале 18–20 об. %, которое обеспечивает как образование бесконечного диборидного кластера, так и надежное, сплошное смачивание катодной поверхности, то 1 кг порошка  $TiB_2$  позволяет изготовить 1,1–1,2  $\text{дм}^3$  СКМ независимо от общей пористости готового композита и типа наполнителей. Эти интервалы выделены на рисунке пунктирными линиями. График позволяет рассчитать массовое содержание  $TiB_2$  и непосредственно оценить потребность в порошке  $TiB_2$ , зная входные данные по фазовому составу конкретного композита, его пористости и требуемой толщине смачиваемого покрытия.

Приведенные данные по смачиванию получены на материалах с порошком  $TiB_2$  дисперсностью менее 44 мкм. Принципиально возможно снижение содержания диборида в СКМ с сохранением смачиваемости и проводимости по БК путем использования значительно более мелких порошков  $TiB_2$ . В этом случае можно ожидать достижимой величину  $X_c \cong 0,08 \div 0,1$  [15, 17, 18], что, соответственно, снизит минимально необходимое массовое содержание  $TiB_2$  в данной системе и значительно повысит удельный объем. При содержании мелкого порошка  $TiB_2$  9 об. % уравнение (4) приводит к удельному объему около 2,5  $\text{дм}^3/\text{кг}$   $TiB_2$ . В этом случае необходимо использовать субмикронные порошки, которые, однако, обладают повышенной склонностью к окислительной и иной химической деградации.

В общем случае при изменении не только размеров частиц, но и их формы и распре-



Зависимость удельного объема СКМ  $W$  от объемного содержания  $TiB_2$   $X$

ления по размерам порог перколяции может принимать значения от  $X_c \cong 0,01$  [19]. Однако получение таких порошков в промышленных масштабах вряд ли оказалось бы экономически целесообразным.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смачиваемые алюминием катодные порошковые композиционные материалы  $TiB_2/C$ ,  $TiB_2/Al_2O_3/C$ , включающие функциональный компонент  $TiB_2$  и удешевляющие наполнители (оксид алюминия и/или углерод) — фазовые компоненты, участвующие также в процессах связывания, имеют свойство смачиваться, начиная с некоторого минимального содержания  $TiB_2$ . Сплошное смачивание катода наблюдается при содержании порошка  $TiB_2$  16–18 об. %, обеспечивающем в терминах теории протекания формирования «бесконечного кластера» — связанной перколяционной сетки из частиц диборида.

Полезный показатель для экономической характеристики СКМ — объем смачиваемого материала, содержащий некоторое фиксированное количество (например, 1 кг)  $TiB_2$ , который не зависит от фазового состава, пористости и определяется только объемным содержанием  $TiB_2$ . При оптимальном содержании  $TiB_2$  18–20 об. %, которое обеспечивает надежное, сплошное смачивание катода, 1 кг порошка  $TiB_2$  позволяет изготовить 1,1–1,2  $\text{дм}^3$  СКМ независимо от общей пористости готового композита и типа инертных наполнителей.

\*\*\*

*Работа выполнена в рамках договора с Минобрнауки России № 02.G25.31.018 (проект «Разработка сверхмощной, энергоэффективной технологии получения алюминия РА-550»).*

### Библиографический список

1. Li, J. Research progress in  $TiB_2$  wettable cathode for aluminum reduction // J. Li, X.-j. Lu, Y.-q. Lai [et al.] // JOM. — 2008. — № 8. — P. 32–37.

2. **Keniry, J.** The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminum reduction cells / *J. Keniry* // *JOM*. — 2001. — № 5. — P. 43–47.

3. **Øye, H. A.** Properties of colloidal alumina bonded TiB<sub>2</sub> coating on carbon cathode Materials / *H. A. Øye, V. de Nora, J.-J. Duruz, G. Johnston* // *Light Metals*. — 1997. — P. 279–286.

4. Пат. 4466996 US, МПК В 05 D 5/12, С 25 С 3/06, С 25В 11/12. Aluminum cell cathode coating method / *Boxall L. G., Buchta W. M., Cooke A. V., Nagle D. C., Townsend D. W.*; заявл. 22.07.82; опубл. 21.08.84.

5. Пат. 5753163 US, МПК В 28 В 1/26. Production of bodies of refractory borides / *Sekhar J. A., Duruz J. J., de Nora V.*; заявл. 28.08.95; опубл. 19.05.98.

6. **Ibrahiem, M. O.** Properties of pitch and furan-based TiB<sub>2</sub>-C cathodes / *M. O. Ibrahiem, T. Foosnes, H. A. Øye* // *Light Metals*. — 2008. — P. 1013–1018.

7. **Иванов, В. В.** Неорганическое вяжущее для материала смачиваемого катода алюминиевого электролизера / *В. В. Иванов, А. В. Голоунин, В. М. Денисов* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 2010. — № 4/5. — С. 17–24.

8. **Ivanov, V. V.** Thermolysis of acidic aluminum chloride solution and its products / *V. V. Ivanov, S. D. Kirik, A. A. Shubin* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3843–3848.

9. Пат. 2518032 RU, С 25 С 3/06. Композиция для материала смачиваемого покрытия катода алюминиевого электролизера / *Иванов В. В., Черноусов А. А., Блохина И. А.*; заявл. 10.01.13; опубл. 10.06.14, Бюл. № 16.

10. **Cooke, A. V.** Carbon/TiB<sub>2</sub> composite for aluminum reduction cells / *A. V. Cooke, L. G. Boxall, D. C. Nagle, W. M. Buchta* // *Extd. Abstr. Program Bienn Conf. Carbon*. — 1985. — № 11. — P. 456, 457.

11. **Шкловский, Б. И.** Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред / *Б. И. Шкловский,*

*А. Л. Эфрос* // *Успехи физ. наук*. — 1975. — Т. 117, № 3. — С. 401–434.

12. **Дульнев, Г. Н.** Процессы переноса в неоднородных средах / *Г. Н. Дульнев, В. В. Новиков*. — Л.: Энергоатомиздат, 1991. — 247 с.

13. **Дульнев, Г. Н.** Проводимость неоднородных систем / *Г. Н. Дульнев, В. В. Новиков* // *Инж.-физ. журн.* — 1979. — Т. 36, № 5. — С. 901–909.

14. **Иудин, Д. И.** Фракталы: от простого к сложному / *Д. И. Иудин, Е. В. Копосов*. — Н. Новгород.: ННГАСу, 2012. — 200 с.

15. **Ruschau, G. R.** Critical volume fractions in conductive composites / *G. R. Ruschau, R. E. Newnham* // *J. Compos. Mater.* — 1992. — Vol. 26, № 18. — P. 2727–2735.

16. **Волович, П. М.** Перколяционные модели смачивания границ зерен в поликристаллических материалах / *П. М. Волович, Л. Барралье, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин* // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. — 2008. — Т. LII, № 1. — С. 13–20.

17. **Заричняк, Ю. П.** Размерные эффекты в процессах перколяции / *Ю. П. Заричняк, С. С. Орданьян, А. Н. Соколов, Е. К. Степаненко* // *Порошк. металлургия*. — 1986. — № 7. — С. 64–71.

18. **Дульнев, Г. Н.** Влияние размеров частиц на критическое значение концентрации проводящей фазы в порошковых материалах / *Г. Н. Дульнев, В. И. Маларев, В. В. Новиков* // *Порошк. металлургия*. — 1992. — № 1. — С. 65–69.

19. **Nan, C.-W.** Physics of inhomogeneous inorganic materials / *C.-W. Nan* // *Progress in material science*. — 1993. — Vol. 37. — P. 1–116. ■

Получено 11.04.17

© В. В. Иванов, П. В. Поляков, Г. Е. Нагибин, Е. Н. Федорова, Н. В. Суходоева, 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](http://WWW.ic-refractories.eu)

*Морфология дефектов высокоплотной керамики при алмазной обработке*

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:[621.923.4:621.921.34

## УРОВЕНЬ ДЕФЕКТНОСТИ КРОМОК ОБРАЗЦОВ Y-TZP-КЕРАМИКИ ПОСЛЕ АЛМАЗНОГО ШЛИФОВАНИЯ

На основе изучения особенностей формирования морфологии кромок образцов Y-TZP-керамики при плоском алмазном шлифовании определены основные виды и геометрические параметры выкрашиваний. Выявлена взаимосвязь глубины шлифования, продольной и поперечной подачи с геометрическими параметрами выкрашиваний.

**Ключевые слова:** Y-TZP-керамика, алмазное шлифование, морфология кромок, шлифованная поверхность (ШП), боковая поверхность (БП).

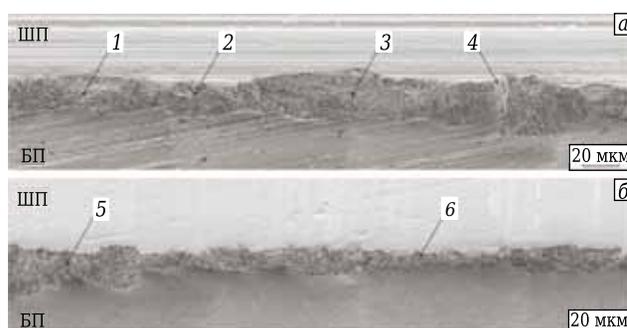
**В** настоящем исследовании, являющемся продолжением работы [1], поставлена цель — изучить влияние режимов алмазного шлифования на дефектность кромок образцов Y-TZP-керамики при плоском алмазном шлифовании для создания методологии нормирования точности деталей и ее технологического обеспечения.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования выполняли по методике, изложенной в статье [2]. Физико-механические свойства и структура этой керамики приведены в статье [1]. В работе принята следующая нумерация кромок образцов: кромки, расположенные параллельно направлению продольной подачи стола станка, — № 1 (ближняя к оператору) и № 2 (дальняя от оператора), кромки, расположенные параллельно направлению поперечной подачи, — № 3 (справа от оператора) и № 4 (слева от оператора).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кромок образцов Y-TZP-керамики после шлифования показало наличие многочисленных выкрашиваний, ширина которых изменяется в диапазоне от 9 до 30 мкм (рис. 1). Эти выкрашивания, образовавшиеся в результате локального разрушения объемов керамики на пересечении перпендикулярных поверхностей, распределены по всей длине кромки и имеют четко очерченные границы на шлифованной



**Рис. 1.** Морфология кромок № 1 / 2 (а) и № 3 / 4 (б) образцов Y-TZP-керамики после шлифования

поверхности (ШП) и боковой поверхности (БП). Угол скалывания  $\beta$  для этих выкрашиваний составляет 40–60°, причем режим шлифования не приводит к его существенному изменению.

Выявлена практическая идентичность морфологического рисунка противоположных кромок № 1 / 2 или № 3 / 4 на керамических образцах после шлифования. При этом морфология перпендикулярных кромок (например, кромок № 1 и 3) имеет специфические особенности. Рельеф кромок № 1 / 2 имеет следующие виды выкрашиваний: малые сколы эллипсоидной 1 и округлой 2 форм; крупные сколы 3 неправильной формы, образованные совокупностью малых сколов (см. рис. 1, а). Поверхностный рельеф крупных сколов имеет более развитую морфологию, чем малые сколы. Выкрашивания расположены практически симметрично относительно «идеальной» кромки; угол  $\beta$  изменяется в диапазоне 40–50°. Развитость морфологии крупных сколов подчеркивает конфигурация их границ на ШП и БП, а также присутствие ступенчатых выступов 4. Образование этих выступов происходит в результате перекрытия двух соседних малых сколов.



В. В. Кузин  
E-mail: kuzena@post.ru

Внешний вид выкрашиваний на кромках № 3 / 4 свидетельствует о том, что их образование связано с вырывом конгломератов зерен из керамического каркаса (см. рис. 1, б). Эти локальные разрушения представлены крупными 5 и малыми 6 выкрашиваниями, хаотично распределенными по всей длине кромок. Крупные выкрашивания расположены несимметрично относительно «идеальной» кромки за счет большей вытянутости выкрашивания вдоль БП; угол  $\beta$  изменяется в диапазоне 50–60°. Пересечение крупных выкрашиваний с ШП имеет весьма развитые границы, а малые выкрашивания пересекаются с ШП по более плавным линиям.

Установлено, что выкрашивания на кромках образцов Y-TZP-керамики при шлифовании зарождаются во впадинах на ШП керамического образца, а наиболее удаленные участки на их границе совпадают с траекторией роста поперечных трещин. Анализ микрофотографий (рис. 2) свидетельствует о значительном влиянии дефектов, образовавшихся на ШП в результате микрорезания алмазными зернами, на характер образования выкрашиваний на перпендикулярных кромках № 1 и № 3 керамических образцов. Видно, что граница крупного скола на кромке № 1 проходит по дну впадины 1, причем в образовании этого скола участвовали поперечные трещины 2, которые сформировались под действием комплекса термомеханических нагру-

зок при шлифовании (см. рис. 2, а). Аналогично образуются рельефные поверхности соседних сколов 3 и 4.

Морфология выкрашивания на кромке № 3 показана на рис. 2, б. Видно, что граница крупного выкрашивания «привязана» ко дну соседних впадин 5, 6 и 7, а его поверхность 8 образуется в результате слияния поперечных трещин при их росте от ШП в направлении БП.

Влияние параметров режима шлифования на среднюю ширину  $a$  выкрашиваний на разных кромках образцов Y-TZP-керамики показано на рис. 3. Видно, что параметры режима шлифования существенно влияют на  $a$  на всех кромках образцов, причем интенсификация режима шлифования приводит к увеличению средней ширины выкрашиваний.

Установлено, что с повышением  $S_{np}$  в диапазоне 5–15 м/мин ( $S_{pop} = 0,8$  мм/ход,  $t = 0,04$  мм)  $a$  увеличивается от 16 до 23, от 14 до 20, от 10 до 14 и от 9 до 12 мкм на кромках № 1 – № 4 соответственно (см. рис. 3, а). При увеличении  $S_{pop}$  в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ( $S_{np} = 12$  м/мин,  $t = 0,04$  мм)  $a$  возрастает от 19 до 29, от 17 до 26, от 12 до 18 и от 11 до 16 мкм на кромках № 1 – № 4 соответственно (см. рис. 3, б). С повышением  $t$  в диапазоне 0,01–0,05 мм ( $S_{np} = 12$  м/мин,  $S_{pop} = 0,8$  мм/ход)  $a$  увеличивается от 21 до 30, от 19 до 29, от 13 до 20 и от 12 до 18 мкм на кромках № 1 – № 4 соответственно (см. рис. 3, в). Сопо-

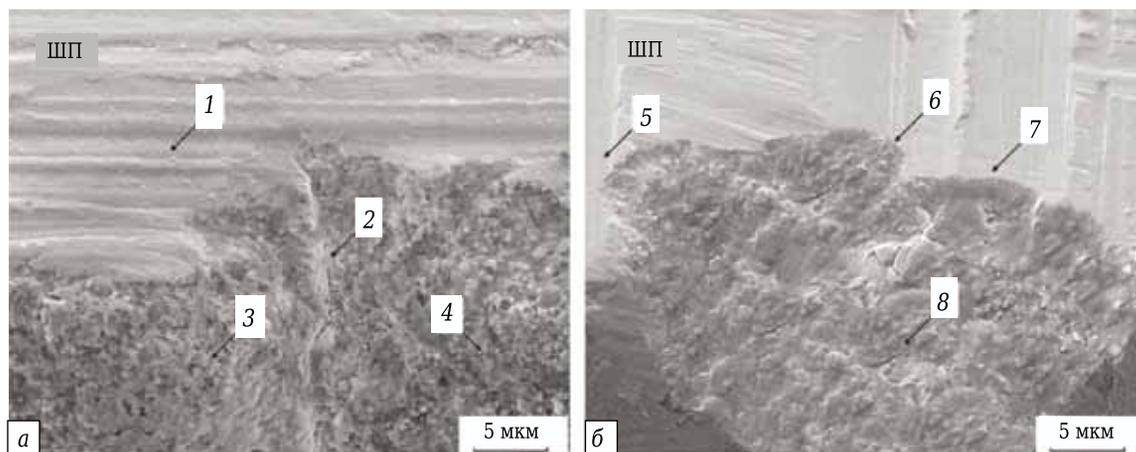


Рис. 2. Морфология поверхности выкрашиваний на кромках № 1 (а) и № 3 (б) образцов Y-TZP-керамики

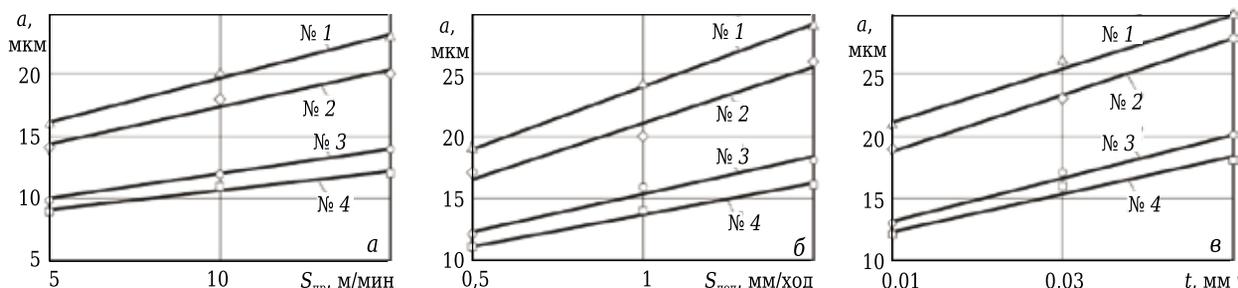


Рис. 3. Влияние  $S_{np}$  (а),  $S_{pop}$  (б) и  $t$  (в) на среднюю ширину  $a$  выкрашиваний на кромках № 1 – № 4

ставление этих данных с результатами исследования дефектности кромок образцов  $Al_2O_3$ -TiC-керамики [1] показывает, что мелкозернистая структура Y-TZP-керамики и более высокий уровень ее свойств благоприятно влияют на дефектность кромок, что проявляется главным образом в уменьшении ширины выкрашиваний.

Разницу в размерах выкрашиваний на кромках образцов Y-TZP-керамики можно объяснить неоднородным строением поверхностного слоя, образующегося при шлифовании, а также причинами, выявленными в статье [1]. В основе этих причин находится разный уровень термических и силовых нагрузок, действующих в момент «врезания» алмазного круга в поверхность образца и выхода круга из контакта с поверхностью керамики на последнем проходе. В момент «врезания» в «холодную» кромку № 1 в поверхностном слое керамики формируются высокие неоднородности микронапряжений, что увеличивает вероятность появления и роста в ней трещин. После «врезания» температура в поверхностном слое керамики резко повышается и тепловой баланс в зоне шлифования стабилизируется. Выход алмазного круга по кромке № 2 происходит в условиях стабилизации теплового баланса, что снижает неоднородности микронапряжений в поверхностном слое, и процесс образования трещин минимизируется. Этот факт является причиной уменьшения ширины выкрашиваний на кромке № 2 по сравнению с кромкой № 1. Разница в значениях ширины выкрашивания на кромках № 3 и № 4 объясняется аналогичным образом.

#### Библиографический список

1. Кузин, В. В. Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности керамики на основе диоксида циркония / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 60–65.

Kuzin, V. V. Correlation of diamond grinding regime with surface condition of ceramic based on zirconium dioxide / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 625–630.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований установлено, что при плоском алмазном шлифовании образцов из Y-TZP-керамики на их кромках образуются выкрашивания, определяющие морфологию кромок. На размеры выкрашиваний влияет ориентации кромок образца относительно продольной и поперечной подачи стола станка при шлифовании. Среднее значение ширины выкрашиваний на кромках № 1 / 2 больше, чем на кромках № 3 / 4, в 1,6 раза. Установлено, что на кромках № 1 / 2 выкрашивания имеют вид сколов разной формы, а выкрашивания на кромках № 3 / 4 образованы за счет вырывов крупных конгломератов зерен из керамической матрицы. Угол скалывания для выкрашиваний на кромках № 1 / 2 составляет 40–50°, на кромках № 3 / 4 50–60°.

С интенсификацией режима шлифования среднее значение ширины  $a$  выкрашиваний увеличивается на всех кромках образцов Y-TZP-керамики. С увеличением  $S_{пр}$  от 5 до 15 м/мин  $a$  увеличивается на кромках № 1 / 2 в 1,5 раза, а на кромках № 3 / 4 в 1,4 раза. Увеличение  $S_{пол}$  от 0,5 до 1,5 мм/ход и  $t$  от 0,01 до 0,05 мм приводит к возрастанию  $a$  в 1,5 раза на всех кромках образцов.

\*\*\*

*Настоящая работа поддерживается Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания МГТУ «СТАНКИН» в сфере научной деятельности (задание 9.1372.2017/4.6).*

2. Кузин, В. В. Закономерности формирования морфологии кромок образцов  $Al_2O_3$ -TiC-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67. ■

Получено 20.06.17  
© 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](http://www.vbripress.com/eamc)

## Поздравляем юбиляра

### К 65-летию ГЕННАДИЯ ИВАНОВИЧА ИЛЬИНА

**24** июля 2017 г. исполняется 65 лет **Геннадию Ивановичу Ильину**, техническому директору ЗАО «Росогнеупор», практику, который уже более 40 лет своей жизни посвятил разработке, внедрению, техническому сопровождению и службе огнеупорной продукции на огнеупорных и металлургических заводах России и стран СНГ.

Послужной список Г. И. Ильина начинается с кафедры огнеупоров ЛТИ им. Ленсовета, который он окончил в 1976 г., защитив на отлично дипломный проект на тему «Цех по производству корундовых огнеупоров на заводе «Казогнеупор» и получив свое первое авторское свидетельство на изобретение.

В 1978 г. Г. И. Ильин переведен в ПО «Ижорские заводы», в котором занимался службой огнеупоров в металлургических цехах, а также разработкой и внедрением новых видов огнеупорной продукции в сотрудничестве с кафедрой огнеупоров ЛТИ им. Ленсовета и Всесоюзным институтом огнеупоров (ВИО). «Ижорский» период работы Г. И. Ильина был интересен тем, что сфера деятельности специалиста касалась широкого спектра огнеупорных материалов, в том числе для выпечки стали на установке АСЕА-СКФ; для мартеновских печей «кислого» и «основного» процессов; для разлива уникальных слитков массой 420 т через промежуточные вакуумные ковши в 500-т вакуум-камере; для сифонной разлива крупных слитков; для 5-т и 50-т электропечей; для ограничителей рассеивания струи металла; для защитных и противопригарных покрытий для изложниц, поддонов и прибыльных надставок. За активное участие в разработке и внедрении новых видов огнеупорной продукции Геннадий Иванович был неоднократно отмечен свидетельствами «Лучший инженер ПО «Ижорский завод», почетными грамотами и дипломами.

Получив богатейший практический опыт в ПО «Ижорские заводы», в 1983 г. Г. И. Ильин был переведен на работу в ВИО, в котором трудился до 1992 г. старшим научным сотрудником лаборатории огнеупоров непрерывной разлив-



ки стали. В период работы в ВИО им была разработана и внедрена в производство технология корундографитовых стаканов-дозаторов, на которых работают промежуточные ковши МНЛЗ конвертерных и электросталеплавильных цехов многих металлургических комбинатов и заводов России и по сей день. За эту разработку Геннадий Иванович был награжден серебряной медалью ВДНХ. К тому же периоду работы относятся и разработки Г. И. Ильина, касающиеся стаканов-дозаторов для промежуточных ковшей металлургических мини-заводов (Белорусского, Молдавского, Узбекского, Амурского) бадделеитцирконового, периклазоцирконового и корундобадделеитового составов. Все эти разработки прошли успешные промышленные испытания и были внедрены в производство.

С 1992 по 1998 г. Г. И. Ильин продолжил свою деятельность в ПО «Ижорские заводы» в долж-

ности начальника отдела огнеупоров. В этот период по его инициативе и при активном участии внедряются новые огнеупорные изделия — корундографитовые стаканы-дозаторы на поворотной вакуум-камере, монолитные фурмы для верхней продувки кислородом, щелевые фурмы донной продувки, периклазоуглеродистые изделия для сталеразливочных ковшей и др.

С 1998 г. Геннадий Иванович работал в должности технического директора ООО «Огнеупорные технологии» со дня образования компании. Под его руководством технической службой предприятия одной из первых в России внедрены в производство новые импортозамещающие низкоцементные корундовые бетоны для днищ сталеразливочных ковшей, корундокарбидкремниевые бетоны для желобов доменного производства. Вся эта продукция изготавливалась по собственной оригинальной технологии Г. И. Ильина. По предложению Геннадия Ивановича была внедрена также керамобетонная технология на предприятии «Рантал» (пос. Латная Воронежской обл.).

В период 2002–2004 гг. Г. И. Ильин работал техническим директором и являлся одним из собственников ЗАО «Риосталь» (впоследствии преобразованное в ООО «Петрокаст Силика»). С приходом Г. И. Ильина в менеджмент компании объемы производства и реализации продукции увеличились в 2,5 раза, что было обусловлено внедрением на предприятии разработок Геннадия Ивановича в области неформованных огнеупоров по таким направлениям, как корундовые, муллитокорундовые и муллитовые набивные массы, низкоцементные бетоны, торкрет-массы для промежуточных ковшей и др.

С декабря 2004 г. по настоящее время Геннадий Иванович является владельцем, а также возглавляет техническое подразделение ЗАО «Росогнеупор» — успешного инновационно-ориентированного предприятия, специализирующегося в области производства, поставки, разработки и внедрения новых видов огнеупоров для черной и цветной металлургии, машиностроения и строительной индустрии, цементной и стекольной промышленности. В последние годы в ЗАО «Росогнеупор» были разработаны и успешно внедрены в производство новые продукты, такие как набивные массы нового поколения с модифицирующими добавками собственных зарегистрированных марок, сухие бетонные смеси, виброформованные изделия из этих смесей, нейтрализатор шлака нового поколения, шлакообразующие смеси, торкрет-массы для промежуточных ковшей (в том числе

под IF металл), многоразовые плиты шибберного затвора, бетоны для щелевых донных фурм, для гнездовых блоков, для стаканов-коллекторов, сухая подварка для конвертеров. Кроме того, с 2007 г. Г. И. Ильин вошел в состав собственников ООО «НПП «Вулкан-ТМ», широко известного и уникального производственного предприятия, специализирующегося на проектировании и создании современных систем бесстопорной разливки стали, огнеупоров и оборудования для внепечной обработки. Тесное сотрудничество ООО «НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «Росогнеупор» и лично Г. И. Ильина позволило организовать производство неформованных огнеупоров на производственной площадке ООО «НПП «Вулкан-ТМ», а также отказаться от закупки импортных и отечественных смесей и изготавливать изделия из смесей собственных рецептуры и производства, обучить персонал тонкостям огнеупорной технологии и расширить рынки сбыта, тем самым повысить в разы объемы реализации огнеупорной продукции.

В настоящее время Геннадий Иванович не останавливается на достигнутом. Область его научных разработок в последние несколько лет — новые виды огнеупорной продукции на основе вторичного сырья и шлаковых отходов феррохромового производства. К числу таких разработок относятся: стартовая смесь для ковшевых разливочных стаканов, сухие бетонные смеси, торкрет-массы для промежуточных ковшей, самоспекающиеся массы для индукционных печей, буферные смеси для сталеразливочных ковшей, мертели, теплоизоляционные смеси для промежуточных и сталеразливочных ковшей, эластичные огнеупорные материалы, шлакообразующие смеси для ковшей и кристаллизаторов. Для развития этих направлений предполагается использование вторичного сырья для производства огнеупоров, что является крайне важным в настоящий период, поскольку не только позволит снизить себестоимость продукции при сохранении ее технических свойств, но и сэкономит первородное сырье.

При всем многообразии практической деятельности Г. И. Ильин является также автором пяти патентов на изобретения, соавтором 35 изобретений и более 40 научных трудов.

Глубокие теоретические и практические знания в области огнеупоров, богатейший производственный опыт и неиссякаемая энергия Геннадия Ивановича не вызывают сомнений в том, что он многое уже сделал и еще многое сделает для огнеупорной и металлургической отраслей нашей страны.

**Друзья и коллеги, а также члены редакционной коллегии и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют Геннадия Ивановича с 65-летием, желают ему крепкого здоровья и успехов в достижении новых творческих планов.**

## ABSTRACTS

UDC 666.76:669.18

### **Pure steel production and the high refractory technologies**

Aksel'rod L. M., Kushnerev I. V., Sukharev S. V., Zabolotskii A. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 3–11.

The review is given for the refractory-assisted non-metallic inclusions' creation mechanisms. The methods are regarded for the non-metallic inclusions' content management using some functional units. The state-of-the-art technology for the pure steel casting is presented, which uses the zero-leakage sliding gate. It was shown that in the flake-susceptible steel production the dry mixes can be efficient for the CCM tundish's lining building. Ill. 18. Ref. 39. Tab. 1.

**Key words:** : refractories, pure steel, non-metallic inclusions (NMI), steel included gas.

UDC 666.762.2(091)

### **Half a century development of the domestic quartz ceramics industry. Part 3**

Pivinskii Yu. E. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 12–19.

The important role of the initial HCBS's volume concentration in the technology and in the properties of the finished material was accentuated in the article. Taking into account both the experimental data and the 30-year experience in the field of the quartz refractories' development and improving, the proposals were given for the quartz-ceramic based rocket fairings blank parts' current technology enhancing. It was shown that both the fused quartz suspension and the quartz sand suspension are efficient for application as the components of the high alumina composition HCBS and of the materials on its base. The using of the composite HCBS of the proposed composition allows to actualize the possibility of the large tonnage shaped and unshaped refractory production. Ill. 3. Ref. 21.

**Key words:** quartz ceramics, quartz refractories, rockets fairings, HCBS, fused quartz, volume liquid-to-solid ratio (VLS), high alumina ceramic concretes.

UDC 666.762.11:681.2

### **Weight measuring automation system for the raw alumina loading in railway carriages**

Kozhushko G. G., Yampol'skii D. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 20, 21.

The technology is expounded for the commercial raw alumina loading in the railway carriages at the «BAS-SUAL» branch of the JSC SUAL (the town of Krasnotur'insk Sverdlovsk region). The necessity was justified for the weight measuring automation system implementation, the traffic diagram, the main possibilities, the advantages and data connections are given. The obtained results are used in the course of the weight measuring automation system development. Ill. 2.

**Key words:** raw alumina, weight measuring, automation system.

UDC 665.94:666.368

### **Oxidation-resistance nanoreinforced periclase-carbonaceous (PC) refractories based on the modified phenol-formaldehyde resin. Part 4.**

### **Thermodynamic estimation of the phase formation within Mg–O–C–Al, Mg–O–C–Ni and MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SiO<sub>2</sub> systems with the use of SiC + Al + Ni (NiO) complex antioxidant**

Semchenko G. D., Borisenko O. N., Brazhnik D. A., Logvinkov S. M., Povshuk V. V., Shuteeva I. Yu., Angolenko L. A., Chopenko N. S., Vasyuk O. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 23–33.

The investigating results are given for the synthesizing and co-existing of phases out of complex organic-inorganic antioxidant's components, prepared in the course of the phenol-formaldehyde resin (PFR) and graphite modification by both the silica alkoxide and either inorganic or organic nickel precursors. The thermodynamic analysis is given for the Mg–Al–C, Mg–O–Ni–C systems. It was shown that the periclase and carbon can coexist with aluminum and nickel, also it was noticed that the oxidized antioxidants Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO can interact respectively with the periclase and with the synthesizing SiC which is forming through the antioxidant oxidizing when PFR is modified by the silica. Regarding the NiO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system it was established that while in operation the noble spinel mostly forms out of the complex antioxidant components, which enhances the periclase-carbon refractories service durability. Ill. 11. Ref. 42. Tab. 6.

**Key words:** periclase-carbon (PC) refractories, phenol-formaldehyde resin (PFR), organic-inorganic complex, complex antioxidant, thermodynamic analysis, Mg–Al–O–C, Mg–Ni–O–C and Ni–Mg–Al–Si systems.

UDC 666.762.3:669.162.266.233(55)

### **Use of a D-optimal method to design a novel refractory ramming mix in MgO–SiO<sub>2</sub>–SiC–C for blast furnace pig iron**

Nikkhah A. J., Salahi E., Razavi M. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 34–38.

In this study the mixture design D-optimal method was used to find out the optimum amount of silicon carbide, graphite and pitch as carbon containing raw materials for a new type of ramming mix for blast furnace iron runner. The expert-design software was used to run the mixture design D-optimal method and it formulated 16 specimens to prepare and evaluate the physical properties such as dried and fired strength. Twelve patterns were studied to find the optimum formula. The pattern with the highest level of desire ability equals to 78,5 % choose as the optimum pattern with mix order of quadratic, analysis transfer of square and chemical composition of 11,7 wt. % silicon carbide, 2,6 wt. % graphite and 5,7 wt. % pitch for ramming mix in system of MgO–SiO<sub>2</sub>–SiC–C. Ill. 2. Ref. 15. Tab. 4.

**Key words:** mixture design D-optimal, ramming mix, blast furnace iron runner, expert-design software.

UDC 666.3-127.017:539.217.5

### **The influence of porcelain bonded electro-cast corundum powder's grain-size composition on the porous ceramics' gas permeability and strength**

Belyakov A. V., Zo E Mo U, Popova N. A., Ye Aung Min // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 39–43.

The porous permeable materials were obtained out of the electro-cast porcelain-bonding corundum with the degree

of dispersion 2–3 and 0,5 mm. The ratios of the 2–3 and 0,5 mm fractions in the aggregate were 0/95, 35/60, 40/55, 45/50, 50/45, and 95/0. The samples were compacted at the pressure 25, 50, and 100 MPa and burned at 1350 and 1450 °C. The sintered samples had ultimate bending strength from 1,9 to 15,3 MPa, the open porosity from 17 to 26 %, the gas permeability factor for the uniform compositions 1,19 to 3,27 mcm<sup>2</sup>, those for the two-fraction ones from 0,21 to 3,01 mcm<sup>2</sup>. The produced porous permeable ceramics is very promising for the application in the way of filters and support films of ceramic membranes. Ill. 3. Ref. 10.

**Key words:** porous permeable ceramics, electro-cast corundum (ECC), ceramic filters, gas permeability factor.

UDC 666.762.11-492.3-127

### **Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Parts 1 and 2**

Sokov V. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 44–46.

The present methods of the porous corundum aggregates preparation suffer from a number of essential shortcomings: the significant complexity, low efficiency, high energy consumption, narrow fractional composition. The most promising method of the three types (hollow, porous and keramzit-type aggregates) of the porous corundum aggregate production is the molding compound granulating on base of the foamed bead polystyrene (of the screening). By means of the alumina-polystyrene-foam mixture's granulation parameters varying one can control the finished product's properties. Ill. 1.

**Key words:** porous spherical corundum aggregate, granulated material, loose-fill insulation, foam polystyrene, electro-cast corundum aggregate, hollow spheres, keramzit, granulation parameters.

UDC 974.2.017:536.496

### **The sodium-silicate grouting fluids preparation and investigation of its influence on the slag-lime concrete's thermal stability**

Ivanov K. S. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 47–53.

The investigating results are given on the liquid glass grouting fluids on base of the tripoli earth's influence on the basic properties of the slag-lime thermal resistant concretes, the titanium magnetite refinement tailings being used as the aggregate. The influence of three slag-lime concrete's grouting fluids was analyzed. The concretes residual strength (after the exposure at 800 °C) exceeds the initial strength, the thermal stability of the concrete samples depending on the grouting fluids kind achieves 32 water thermal cycles. The results shows that the thermal-resistant slag-lime concretes on base of both the liquid glass and the titanium magnetite refinement tailings are promising for practical application. Ill. 3. Ref. 18. Tab. 3.

**Key words:** thermal-resistant concrete, sodium-silicate binder, liquid glass, tripoli earth.

UDC 666.798.2-486

### **Lightweight composite cermets obtained by means of titanium-plating**

Rumyantsev I. A., Perevislov S. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 54–57.

The hot-pressing method was used to produce the composite reinforced cermets on base of SiC, TiC and TiB. Titanium was used as the metal binding agent which had been added while mixing the components. The density of the prepared materials is 1,5–2,0 as less as the density of the sintered ceramic-metal materials under the similar mechanical properties. Ill. 3. Ref. 22. Tab. 4.

**Key words:** ceramic-metal materials (cermets), titanium-plating, SiC, TiC, TiB, boron fiber.

UDC 620.22-419.8:666.3]:66.063.5

### **On the minimal TiB<sub>2</sub> content in the alumina-wetted cathode composite**

Ivanov V. V., Polyakov P. V., Nagibin G. E., Fedorova E. N., Sukhodoeva N. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 58–62.

The minimal content of the functional component (titanium diboride TiB<sub>2</sub>) was established in the cathode refractory material, the content being supposed to provide the liquid aluminum-wetting of the cathode. It was found that the full alumina wetting of the cathode takes place at the minimal TiB<sub>2</sub> content in the powder composite about 16–18 volume percent, when according to the percolation theory the «infinite cluster» which is the connected percolation net of the titanium diboride particle forms. The volume of the wetted composite which contains the fixed quantity (for example 1 kilogram) of TiB<sub>2</sub> depends neither on its phase composition nor of its porosity, but is defined by the diboride volume content. The TiB<sub>2</sub> content within 18–20 volume percent can be supposed to be preferable, it gives complete reliable wetting of the composite surface. Ill. 1. Ref. 19. Tab. 1.

**Key words:** alumina electrolysis, wetted cathode material (WCM), composite material, titanium diboride, «infinite cluster» (IC), percolation.

UDC 666.3:[621.923.4:621.921.34

### **The defect rate of the Y-TZP-ceramic sample edges after diamond grinding**

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 7. — P. 63–65.

On base of the edges morphology forming specifics investigation for the Y-TZP-ceramic samples in the course of diamond grinding the chunking out main kinds and geometrical parameters were defined. The interrelation between the grinding depth, the transverse and longitudinal motions and the chunking out geometrical parameters were established. Ill. 3. Ref. 2.

**Key words:** Y-TZP-ceramics, diamond grinding, edges morphology, polished surface (PS), side face (SF).