

НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

14-17 ноября 2017

Москва, ВДНХ, павильон 75

23-я

Международная
промышленная
выставка

МИНПРОМТОРГ
РОССИИ



Поддержка:



Организатор:



Металл Экспо'2017

www.metal-expo.ru

Оргкомитет выставки:

тел./факс +7 (495) 734-99-66



Металлопродукция и металлоконструкции
для строительной отрасли
МеталлСтройФорум'2017



Оборудование и технологии
для металлургии и металлообработки
МеталлургМаш'2017



Транспортные и логистические услуги
для предприятий ГК
МеталлТрансЛогистик'2017

Генеральный
информационный партнер:



Специализированный журнал
**Металлоснабжение
и сбыт**



Ежегодный
выставочный
аудит с 2006 г.



11

НОЯБРЬ 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 А. Н.	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)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ФИЛОНОВ М. Р.	
ЛУКИН Е. С.	ШЕВЧИК А. П.	
	ШЕШУКОВ О. Ю.	

Научный редактор *Г. Г. Гаерик, Е. В. Костицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.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 10.11.17. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.
Заказ

Аксельрод Л. М. Черная металлургия, огнеупорные материалы. Реальность и прогнозы.....3

Aksel'rod L. M. Iron and steel industry, refractory materials: reality and estimates.....3

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Бухебнер Г., Ханна А., Хохеггер М., Цеттль К.-М. Последние достижения в области периклазоуглеродистых огнеупоров для современных электродуговых печей.....15

Buchebner G., Hanna A., Hohegger M., Zettl K.-M. Latest developments in magnesia-carbon bricks for modern electric arcfurnaces.....15

Числавлев В. В., Фейлер С. В., Бойков Д. В., Неунывахина Д. Т. Разработка конструкции огнеупорных элементов для рафинирования стали при непрерывной разливке.....22

Chislavlev V. V., Feiler S. V., Boikov D. V., Neunyvakhina D. T. The design engineering of the refractory components for the steel refining under the continuous casting.....22

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Харитонов Д. В., Беляков А. В., Анашкин Д. А. Применение инструментов «бережливого производства» для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики. 1. Общие сведения о принципах «бережливого производства».....27

Kharitonov D. V., Belyakov A. V., Anashkin D. A. The application of «lean production» capabilities for improvement of the glass-ceramics production by small batches. 1. The general data on the "lean production" principles.....27

Беляев И. В., Степнов А. В., Киреев А. В., Павлов А. А. Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов с геттерным покрытием.....31

Belyaev I. V., Stepnov A. V., Kireev A. V., Pavlov A. A. Pure oxide ceramic refractory wares with getter coating.....31

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Памяти **Вячеслава Николаевича Чернышева**.....34

In memory of **Vyacheslav Nikolaevich Chernyshev**.....34

Плетнев П. М., Погребенков В. М., Верещагин В. И., Тюлькин Д. С. Муллитокорундовые материалы на основе муллитовой связки, стойкие к высокотемпературным деформациям.....36

Pletnev P. M., Pogrebenkov V. M., Vereshchagin V. I., Tyul'kin D. S. Mullite-bonded mullite-corundum materials resistant against the high-temperature deformation.....36

Комоликов Ю. И., Кашцев И. Д., Пудов В. И. Влияние способа получения высокодисперсной добавки на свойства корундовой керамики.....45

Komolikov Yu. I., Kashcheev I. D., Pudov V. I. Effect of the highly-dispersed additives production method on the corundum ceramics properties.....45

Корчун А. В., Трофимович М. А., Галигузов А. А., Малахо А. П., Авдеев В. В., Октябрьская Л. В. Кинетика окисления композиционных материалов на основе дискретного углеродного волокна.....49

Korchun A. V., Trofimovich M. A., Galiguzov A. A., Malakho A. P., Avdeev V. V., Oktyabr'skaya L. V. The oxidation kinetics for the discontinuous carbon fibers composite materials.....49

Марков М. А., Красиков А. В., Герашенков Д. А., Быкова А. Д., Орданьян С. С., Федосеев М. Л. Формирование защитных металлокерамических покрытий на стальных материалах микродуговым оксидированием с электрохимическим осаждением никеля.....53

Markov M. A., Krasikov A. V., Gerashchenkov D. A., Bykov A. D., Ordan'yan S. S., Fedoseev M. L. Protective ceramic-metal coatings forming on the steel surfaces by means of the micro-arc oxidizing with the electro-chemical nickel deposition.....53

Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 4. Определение оптимальных составов смесей.....59

Sokov V. N. Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 4. The optimum compositions definition.....59

Тимофеева А. С., Никитченко Т. В., Шишкин В. Д. Влияние различных факторов на свойства огнеупорного бетона.....62

Timofeeva A. S., Nikitchenko T. V., Shishkin V. D. Studying of various effects influence on the refractory concrete's properties.....62

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Технологическое обеспечение качества кромок колец пары трения из карбида кремния для торцевых уплотнений насосов.....65

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu. Grigor'ev S. N. The engineering quality support for the silicon carbide ring's edges which are the friction pair of the pump's face seal.....65

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

INFORMATION

«Термообработка-2017» — успехи прошедшей выставки...70

«Heat Treatment-2017» — achievements of the exhibition.....70

Abstracts.....71

Abstracts.....71



УДК 669.1:666.76.001.8

ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ, ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. РЕАЛЬНОСТЬ И ПРОГНОЗЫ*

Представлены анализ, тенденции и перспективы развития производства и потребления огнеупорных материалов на фоне состояния и развития основного потребителя этих материалов — металлургического производства. Описаны производство огнеупорной продукции в Китае, динамика поставок сырья на экспорт, а также динамика и практика регулирования цен на сырьевые материалы на мировом рынке. Проанализирована практика развития огнеупорной отрасли в Китае; прогнозируются направления развития отрасли и в Китае, и в России.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, производство стали, сырье, производство огнеупоров, конкуренция, перспективы, совокупная стоимость владения огнеупорами.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение тепловых агрегатов футеровкой, гарантирующей устойчивое, безопасное производство чугуна, стали, цветных металлов, цемента, извести, стекла, стройматериалов, продукции нефтехимии и т. д., во всех отраслях, где эксплуатируются высокотемпературные агрегаты, — забота специалистов, занятых созданием, производством и эксплуатацией огнеупорных материалов. Собственно, и существование перечисленных отраслей в отсутствие огнеупоров нереально. При этом в упомянутых и иных отраслях необходимо гарантировать производство конечной продукции высокого качества с минимальными производственными затратами. Потребление огнеупоров в производстве черных металлов составляет 68–70 % производства огнеупоров высокого качества. Потребление огнеупоров в сталеплавильном производстве составляет до 3/4 общего потребления огнеупоров производством черных металлов с полным металлурги-

ческим циклом [1]. Поэтому эффективности применения огнеупорных материалов в футеровке металлургических агрегатов уделяется особое внимание.

1. ИЗМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ КАК СТИМУЛ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПРОДУКТОВ В ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ

Технология производства огнеупорных материалов развивается всегда параллельно развитию технологии в металлургии. Качество огнеупоров и футеровки определяет производительность и эффективность работы тех или иных тепловых металлургических агрегатов. Требования потреби-

теля создают конкурентную среду, побуждают огнеупорщиков к созданию новых материалов, новых технологий. Оценивая уровень технологии в металлургии качеством и количеством используемых в ней огнеупорных материалов, металлурги обычно говорят об удельном расходе огнеупорных материалов на тонну выплавляемой стали. Процесс снижения потребления огнеупоров в Германии параллельно развитию технологии металлургического производства с момента появления конвертерного производства показан на рис. 1 [2].

По мере совершенствования металлургического производства изменяются требования к качеству, включая устойчивость к воздействию агрессивной среды, разрабатываются новые технологии, осваиваются соответствующие производство и технологии применения огнеупорных материалов. Процесс естественным образом коррелирует с ростом стойкости футеровки металлургических агрегатов, что приводит к снижению удельного расхода огнеупоров.

Яркий пример развития футеровки кислородных конвертеров:

– в начале 50-х годов прошлого века появляются первые про-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва).



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

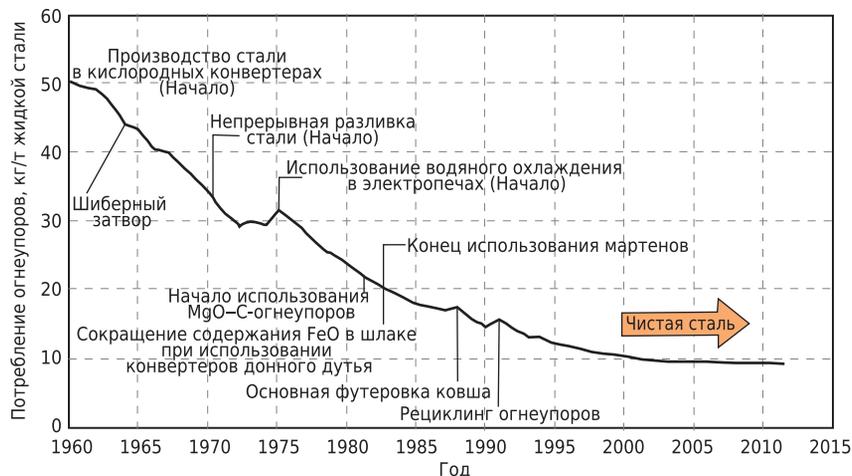


Рис. 1. Связь изменения технологии производства стали с потреблением огнеупорных материалов

мышленные цехи с кислородно-конвертерным процессом в 30-т конвертерах, получившим название LD в честь городов Линц и Донович (введены в эксплуатацию в 1952 г. в Линце и в 1953 г. в Доновиче, оба в Австрии). Сегодня кислородные конвертеры — основные агрегаты выплавки стали в мире. Естественно, сразу же начали поиск огнеупоров для футеровки этих агрегатов;

– 60–70-е годы: появляются доломитовые и периклазодоломитовые смолосвязанные термообработанные огнеупоры. Стойкость футеровки ограничивала увеличение производительности агрегатов; высокое термическое расширение огнеупоров обуславливало их растрескивание; изделия имели склонность к гидратации;

– 70-е годы: появляются обожженные стабилизированные доломитовые и смолосвязанные периклазодоломитовые изделия, в том числе с использованием синтетического периклазодоломитового клинкера; периклазовые обожженные изделия как с высокочистым периклазовым клинкером, так и с плавленным периклазом; периклазодоломитоуглеродистые огнеупоры. В технологии конвертерной плавки появляется процесс с донным дутьем и возникает потребность в соответствующих фурмах. Используется торкретирование для ухода за футеровкой в процессе эксплуатации конвертера;

– 80-е годы: все шире используются огнеупоры периклазоуглеродистого состава, устойчивые к гидратации, с высокими термостойкостью и шлакоустойчивостью. Появляются факельное торкретирование и технология отсеки шлака по завершении слива металла из конвертера;

– 90-е годы: интенсивно совершенствуется технология изготовления периклазоуглеродистых изделий, используются антиокислительные добавки: металлы — Al, Al–Mg, карбиды — B_4C , SiC и т. д., при том что первый американский патент на использование металлического магния в качестве антиоксиданта выдан еще в 1983 г. (№ 4407972). Используются высокочистый крупнокристаллический плавленный периклаз, крупно-

шуйчатый графит с низкой зольностью, пропитка изделий пеком. Осваивается технология применения высокомагнезиальных флюсов, в том числе раздув подготовленного шлака азотом после слива металла; совершенствуются технология торкретирования и технология, включая оборудование, его выполнения; осваивается технология сканирования состояния футеровки в процессе ее эксплуатации;

– 2000-е годы: освоение технологии пекосвязанных периклазоуглеродистых огнеупоров с использованием низкотоксичного продукта переработки каменноугольного пека Carbores. Дальнейшее совершенствование и развитие технологии производства углеродсодержащих огнеупоров в части использования антиоксидантов и комбинированных связующих; совершенствование схем футеровки, в том числе с использованием математического моделирования поведения огнеупоров; использование шлифованных изделий; оптимизация конструкции леток и т. д. Разработка периклазоуглеродистых огнеупоров с пониженной теплопроводностью и повышенной коррозионной устойчивостью, а также технологии вовлечения наноструктурированных материалов в производство огнеупоров, совершенствуются технология и материалы для пропитки изделий. Используются саморастекающиеся ремонтные массы. Продолжается совершенствование донных фурм и систем отсеки шлака.

Не стоит на месте и развитие электрометаллургии: ДСП оснащается водоохлаждаемыми стеновыми панелями, мощными горелками и т. д., вместимость ДСП достигает 250 т и более. Цикл выплавки металла составляет менее 1 ч. Все больше в технологии выплавки стали используется железо прямого восстановления (DRI). Мировое производство DRI непрерывно растет; например, в декабре 2016 г. оно увеличилось на 5,4 %. Растет производство аналогичного продукта и в России, в первую очередь усилиями Металлоинвеста.

Ковшевая металлургия превратила сталеразливочные ковши из средства транспортирования жидкого металла в агрегаты доводки полупродукта, который выплавля-

ется в конвертере и ДСП за минимальный временной промежуток, что существенно увеличивает производительность этих агрегатов. В ковше производят раскисление, легирование, модифицирование, десульфурацию, доводку металла по температуре и химическому составу. Ковш оборудован 1–3 газопроницаемыми фурмами, в нем наводят шлак, присаживают известь и магнийсодержащие флюсы. Металл подвергают вакуумированию в ковше (процессы VOD) либо с использованием агрегатов типа RH или DH для снижения содержания серы, азота, водорода, а также создания условий для регулирования количества и качества неметаллических включений.

Все изменения в технологии сталеплавильного производства находят конкретное отражение в совершенствовании схемы футеровки агрегатов, включая соответствующий подбор огнеупорных материалов.

2. МЕТАЛЛУРГИЯ В МИРЕ, В КИТАЕ И В РОССИИ

Согласно прогнозу 2013 г. мировое производство стали к 2020 г. должно было расти на 3,0 % в год до 1,974 млн т, в том числе в Китае до 994 млн т. Производство стали в мире в 2016 г. составило 1,629 млн т (прирост к 2015 г. 0,8 %). Прогноз на 2016 г. [3] компании P&C определил спрос на сталь в 2025 г. на уровне 2,23 млрд т, что соответствует среднегодовому росту около 2,9 % в год в период 2012–2025 гг. Скромнее прогноз на 2017 г. американского инвестиционного банка «Morgan Stanley»: производство стальной продукции в 2017 г. достигнет 1,65 млрд т и в 2018 г. 1,68 млрд т. Рост невелик, но, по крайней мере, резкого снижения производства стали не прогнозируется. Более того, есть прогноз, что мировой рынок стали к 2021 г. перейдет от профицита к дефициту стали в связи с опережающим ростом спроса перед производством на фоне торможения производства стали в Китае. По тому же прогнозу P&C, к 2021 г. доля Китая в производстве стали снизится от 50,5 % в 2016 г. до 48 % вследствие уменьшения мощностей на фоне ужесточения требований к экологии. По мнению экспертов

банка «Morgan Stanley», в Китае в 2017–2018 гг. производство стали будет находиться на уровне 825 млн т в год, а затем будет сокращаться на 2,5 % в год. Рекордное производство стали в Китае было достигнуто в 2013 г. в соответствии с растущим в этот период спросом на металл (рис. 2).

В 2015 г. совокупные производственные мощности производства стали в КНР составляли 1,2 млрд т [4]. Реально переизбыток производственных мощностей в Китае составил 430 млн т. Избыточные мощности в металлургии создают ситуацию, провоцирующую низкие цены на металл. Одновременно металлургии не спешат делать платежи за те же огнеупоры; прибыль снижается и у металлургов, и у изготовителей огнеупоров. Известно, что множество предприятий с устаревшей технологией не производят продукцию и законсервированы в ожидании лучших цен на металл.

В период 2011–2015 гг. в Китае закрыто устаревших сталеплавильных мощностей на 90 млн т и задекларировано сокращение мощностей еще до 150 млн т к 2020 г. Сокращение реализуется даже с опережением; по сообщению Национальной комиссии по развитию и реформам (NDRC), за январь – май 2017 г. выведены из эксплуатации мощности по выплавке 42,4 млн т, что составляет 84,8 % годового плана. В 2016 г. в Китае ликвидировано мощностей на 80 млн т вместо заявленных 45 млн т. Правительством предписано сокращение экологически вредных производств в металлургии (и в черной, и в цветной) и выполнение этого предписания не только находится под контролем, но и «стимулируется». В 2016 г. введены повышенный тариф на электроэнергию для предприятий с устаревшей технологией, запрет на продажу металлолома предприятиям, производящим сортовой прокат, с выплавкой стали в индукционных печах и в ДСП с массой плавки менее 30 т. В первом полугодии 2017 г. прекращена выплавка стали в индукционных печах на 600 предприятиях. Модернизация отрасли включает и закрытие иных низкоэффективных, энергозатратных сталеплавильных мощностей. Естественным образом будет сни-

жаться и удельное потребление огнеупоров в металлургии. При этом остается существенный резерв выплавки стали, который задействован при необходимости. Например, в период роста цен на рынке металла, что наблюдалось в 2016 г., когда объем производства стали возрос на 0,6 % за год, что соответствует приросту 4,5–5,0 млн т в год. В январе – феврале 2017 г. прирост объема производства стали составил те же 0,6 %, а уже в июне выпуск стали в КНР возрос на 5,7 % до 73,23 млн т. Объем производства стали естественным образом регулируется спросом на металл в Китае и ценами на него на мировом рынке.

После многолетнего роста потребления стали в Китае вплоть до 770 млн т в 2013 г. начиная с 2014 г. наблюдается падение спроса на сталь (в 2014 г. 740 млн т, в 2015 г. 705 млн т). В 2016 г. спрос на сталь в Китае может сократиться еще на 1 %. Есть прогноз, что потребность Китая к 2021 г. снизится до 650 млн т. В то же время реально в январе – апреле 2017 г. произведено 346,8 млн т стали, это +4,4 % к 2016 г.; прирост производства стали определяется сохраняющейся с начала года существенной маржой на реализуемую стальную заготовку. Например, в июне 2017 г. маржа проката в Китае составляла 1 тыс. юаней (~148 \$) на тонну, что подстегнуло рост металлургического производства. В 2016 г. прогнозировалось падение производства стали от 808,4 в 2016 г. до 785 млн т (WSA, 2016 г.). Прогноз, очевидно, не будет подтвержден на практике, так как тренд в первом полугодии 2017 г.

на рост производства стали очевиден.

Для поддержания в Китае рынка сбыта продукции черной металлургии правительство инвестирует значительные средства в строительство сети высокоскоростных железных дорог, увеличив ее к 2020 г. до 30 тыс. км. Этот инфраструктурный проект создает условия для развития отстающих регионов Китая, а также подстегнет затухающий экономический рост, в том числе снизит проблемы переизбытка в ряде отраслей, в том числе в металлургии. Правительство развивает рынок недвижимости, стимулирует производство и продажу автомобилей. Объявлено о создании новой особой экономической зоны в 100 км от Пекина; реализация проекта потребует в течение двух лет 12–14 млн т стального проката.

Снижение внутреннего потребления металла в КНР закономерно компенсируется развитием экспорта металла. В 2014 г. экспорт стали из Китая возрос на 50,5 % к 2013 г., в 2015 г. КНР экспортировала 112,4 млн т стали (по другим данным, 110 млн т) с увеличением к 2014 г. на 22 %. В 2016 г. экспорт стали снизился на 3,5 % до 108,46 млн т. На 2017 г. «Fith Rating» прогнозирует сохранение высокого уровня китайского экспорта стали — не менее 100 млн т. Правительство Китая всерьез занимается консолидацией производства металла. Задача: через 5 лет 60 % внутреннего рынка должно быть занято десятью производителями металла. Тройка лидеров в производстве стали в Китае сейчас: «Hebei Iron and Steel», «Baosteel

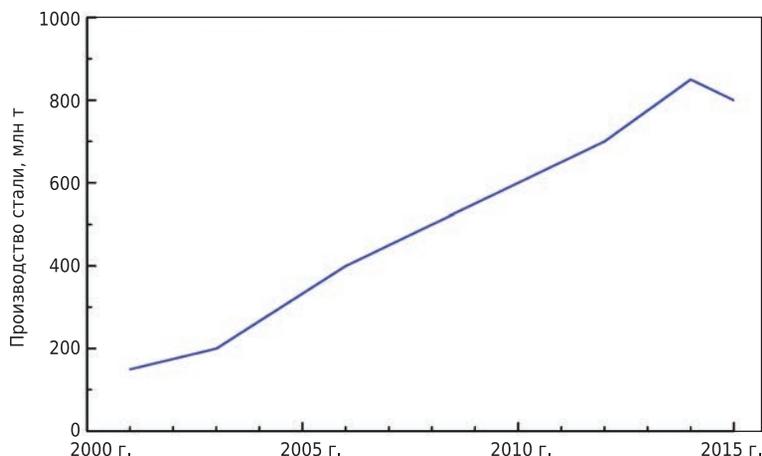


Рис. 2. Изменения в производстве стали в Китае (2000–2015 гг.)

Group» и «Shagang Group», которые произвели в 2015 г. 47,75, 34,94 и 34,21 млн т стали соответственно. В ближайшее время будет создана компания путем слияния «Hebei Iron and Steel» и «Baosteel Group», которая займет второе место в мире по объему выплавки стали вслед за «Mittal Steel». Существует еще одно направление сохранения сталеплавильных мощностей китайскими металлургами — перенос мощностей на территорию вне Китая: в Индию, Малайзию, Бразилию и, не исключено, в Россию.

Китай снизил темпы роста производства продукции черной металлургии в сравнении с мировыми, однако, учитывая то, что Китай потребляет и, очевидно, будет потреблять в ближайшие годы до 43 % производимой в мире стали, он останется уверенным лидером в мире и в производстве стали. Постоянные требования руководства КНР о снижении уровня загрязнения воздуха в промзонах с высоким уровнем концентрации предприятий черной металлургии вынуждают собственников металлургических предприятий принимать меры по закрытию устаревших производств, как металлургических, так и огнеупорных. Государство энергично стимулирует процесс. Но есть особенности. Например, до 2020 г. компания «Hebei Iron and Steel» в районе г. Таньшань для снижения уровня загрязнения атмосферы закрывает 4 металлургических завода общей мощностью 9,34 млн т стали в год. Одновременно строится современный металлургический комбинат (5 конвертеров) производительностью 7,5 млн т стали в год; реальное снижение производства составит 1,9 млн т стали (www.steeland.ru).

Вероятный сценарий потенциала для металлургии Китая к 2030 г.: производство стабилизируется на уровне 650–700 млн т; экспорт составит 80–100 млн т; будут завершены консолидация и концентрация в отрасли; увеличивается доля качественных марок стали в общем объеме производства; снижается удельный расход огнеупоров до 12–14 кг/т стали, в том числе к 2020 г. до 16–17 кг/т стали.

Наряду с очевидным лидером в производстве стали — Китаем и другими известными произво-

дителями стали — Японией, США, Россией, Евросоюзом следует отметить интенсивное наращивание мощностей по производству стали в Индии. В 2016 г. Индия стала третьим производителем стали в мире. По данным «Indian Steel Association» за последний год в Индии произведено 101,3 млн т стали; годовой прирост составил около 10 %. Рост производства определяется значительным спросом на продукцию. Есть прогноз развития черной металлургии в Индии, в том числе выплавки стали до 300 млн т к 2030–2031 гг., т. е. производство должно утроиться. Ожидать такого результата затруднительно, но рост неизбежен. Фактически в 2016 г. спрос на сталь в Индии увеличился на 5,3 %, в 2017 г. возрастет (прогноз) на 5,4 %.

Интенсивно наращивает выплавку стали Иран — сейчас производится 18 млн т, к 2025 г. прогнозируется до 55 млн т стали в год. Увеличивает мощности по производству стали Вьетнам (прогнозируется прирост в 2017 г. на 12 %, до 19,6 млн т). В 2016 г. во Вьетнаме продолжало расти потребление стали рекордными темпами — только в первом полугодии до 39,3 млн т (+37,2 %). Растет потребление стали также в соседних странах — Индонезии, Малайзии, Таиланде и на Филиппинах. Прогноз по Евросоюзу и США в 2017 г.: ожидается рост потребления стали, но в объемах ниже среднемировых. По оценке, до 2025 г. прирост составит в среднем до 1,8 и 2,0 % в год соответственно. Имеют место стабильность роста объема производства в мире, некоторое замедление роста производства стали в Китае и практически стагнация в производстве стали в России.

Вторая отрасль по объему потребления огнеупоров в мире — производство цементного клинкера. Это значительный потребитель огнеупорных материалов, в том числе периклазосодержащих, а также алюмосиликатного состава формованных и неформованных. По различным оценкам, производство цемента и извести потребляет от 9 до 12 % огнеупоров, производимых в мире. В КНР в 2016 г. произведено более 2,4 млрд т цемента. В 2016 г. рост производства

цемента в КНР замедлился и составил только 1,7 %. Это хуже, чем в 2015, 2014 и 2013 гг., когда прирост производства цемента составил 3,4, 4,2 и 3,3 % соответственно. Однако 1,7 % в Китае — это более 3 млн т. В то же время в Китае считают, что дно кризиса в производстве цемента пройдено и в настоящее время наблюдается ежемесячный прирост производства: так, в мае 2017 г. производство цемента составило 228,46 млн т [5].

Второй производитель цемента в мире — Индия: 230 млн т в год. К 2025 г. ожидается увеличение производства цемента до 385–415 кг на человека (в 2015 г. 185–220 кг на человека), т. е. в 2,5–2,7 раза, до 550–660 млн т. Следом за Индией идут США, Турция, Вьетнам, Индонезия, Саудовская Аравия, Бразилия, Россия (9-е место) с результатом в 2016 г. 55,04 млн т, что на 11,4 % меньше, чем в 2015 г. (62,11 млн т), по данным Госслужбы статистики РФ.

Предприятия некоммерческого партнерства «Русская сталь» (компания, входящие в это партнерство, производят 98 % чугуна и 90 % стали России) инвестировали в развитие и модернизацию производства в период 2000–2015 гг. 1,868 триллиона руб., что позволило в процессе значительных структурных и технологических изменений осуществить качественный скачок в технологии и производстве. Можно констатировать, что в 2016 г. уровень развития технологии в сталеплавильном производстве в России приблизился к общемировому (табл. 1) [6]. Динамика изменений в технологии выплавки и разлива стали в XXI веке представлена в табл. 2 [7]. В 2014 г. объем стали, обрабатываемой на агрегатах ковшепечь, возрос по сравнению с 2000 г. в 7,5 раза, а объем вакуумируемой стали в 5,5 раза.

По градации WSA, Россия на пятом месте производителей стали, лидеры (2016 г.): Китай — 808,37 млн т (+1,6 %), Япония — 104,77 млн т (–0,4 %) и Индия — 95,61 млн т (+7,4 %). В 2016 г. в России, по данным WSA, произведено 70,8 млн т стали, по данным Росстата 69,6 млн т (+0,3 % к 2015 г.). Согласно прогнозу на 2017–2020 гг. производство стали в России составит 68,1, 69,0, 70,2, 71,4 млн т соответственно [8]. Объем россий-

Таблица 1. Сталеплавильное производство в 2014 г., %

Производитель стали	Способ выплавки стали		
	конвертерный	электросталеплавильный	мартеновский
Китай	89,7	10,3	–
США	39,4	60,6	–
Индия	32,0	68,0	–
Россия	66,0	31,1	2,9
Мир	73,5	26,5	–

Таблица 2. Показатели сталеплавильного производства России, млн т/%

Показатель	2000 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.
Производство стали, в том числе:	59,2/100,0	68,8/100,0	70,9/100,0	69,4/100,0	69,6/100,0
конвертерной	34,3/57,9	46,0/66,9	46,8/66,0	47,2/68,0	46,4/66,7
электростали	8,7/14,7	20,1/29,1	22,1/31,1	20,5/29,5	21,8/31,3
мартеновской	16,2/27,4	2,7/4,0	2,0/2,9	1,7/2,5	1,4/2,0
Непрерывная разливка	29,6/50,0	56,1/81,6	58,1/82,0	Нет данных	

ского потребления в 2015 г. стальной продукции к 2014 г. снизился на 9,5 %, как следствие снижения внутреннего спроса металлопотребляющих отраслей [9]. В 2016 г. внутреннее потребление проката черных металлов составило 98,1 % к 2015 г., а труб снизилось на 12,1 %, по данным Минпромторга [7].

В 2015 г. спад производства машин и оборудования в России усилился до 11,1 % от 7,8 % в 2014 г. Спад усилился и в строительной индустрии, одним из важнейших потребителей металла. Одновременно за счет девальвации рубля и создания ценовых преимуществ при поставках продукции на экспорт в 2015 г. рост экспорта составил 3,9 % до 29,1 млн т. Участие в мировом рынке с учетом использования сырья и огнеупоров, приобретаемых фактически по мировым ценам, снивелировало это преимущество к 2016 г. В 2016 г. экспорт стали увеличился незначительно — на 1 %. Одновременно второй год подряд снижается импорт стальной продукции: интенсивно происходит импортозамещение в поставках потребителям трубной продукции, с 2016 г. полностью прекращен импорт рельсов. Потенциал роста потребления металла в России сохраняется. Импортируется 70 % комплектующих для тяжелого машиностроения, 80 % для оборудования нефтегазовой промышленности, 50 % для энергетики, 80 % для продукции станкостроения, 75 % для тракторов и т. д. Аналитики, учитывая падение в ближайшие годы спро-

са на продукцию черной металлургии по 0,5 % в год при высоких потенциальных возможностях экспорта, базирующихся на высокой степени самообеспечения металлургии России сырьевыми материалами, не прогнозируют существенный рост производства [10].

Несмотря на существующие проблемы, металлургия России продолжает развиваться, инвестиционная составляющая проявляется в освоении новых марок стали, проката с высокой добавленной стоимостью, в реконструкции и модернизации производства:

- в ООО «Став Сталь» в 2016 г. введен в эксплуатацию ЭСПЦ мощностью 500 тыс. т в год непрерывнолитой заготовки; введено в эксплуатацию электросталеплавильное производство на мини-заводе «Темпо» в Набережных Челнах аналогичной мощности;

- на металлургическом заводе «Электросталь Тюмени» в 2016 г. введена в эксплуатацию установка вакуумирования стали в ковше;

- в рельсобалочном цехе ЕВРАЗ ЗСМК стартовал проект технического перевооружения участка отделки 100-м рельсов, что позволит начать производство европейских рельсовых профилей длиной от 30 до 100 м;

- на Абинском электрометаллургическом заводе проводится модернизация агрегатов ЭСПЦ с увеличением производительности от 0,95 до 1,5 млн т стали в год;

- на Златоустовском электрометаллургическом заводе устанавливается 40-т ДСП производительностью 0,28 млн т стали в год;

- в Уральской Стали модернизируется установка вакуумирования стали с увеличением производительности от 1,1 до 1,8 млн т, а также МНЛЗ № 1;

- В 2017 г. ожидается ввод в эксплуатацию конвертерного цеха в ЗАО «Тула Сталь» мощностью 1,9 млн т; в НТМК будет введена в эксплуатацию доменная печь № 7 производительностью 2,5 млн т;

- президент НЛМК Олег Басаргин в интервью бельгийскому изданию «Trends and Tendances» сообщил, что компания рассматривает возможность увеличения выплавки стали к 2020 г. до 20 млн т. Чтобы поддержать рост в сложных технологических нишах, планируется развивать два исследовательских центра и другие проекты; рассматривается возможность ввода в эксплуатацию литейно-прокатного модуля для производства электротехнической стали [11].

Металлургия России находится в удачной ситуации вследствие сложившихся тенденций в мировой экономике: предсказывают рост цен на уголь, железную руду, медь, цинк и другие металлы (Citigroup), а рост цен на уголь и железную руду приведет к росту цен на металл. Причем сырье практически все российского происхождения. Определенную положительную роль, с учетом того что российская металлургия — часть глобального рынка, сыграло снижение курса доллара, однако этот фактор, как уже говорилось, был отыгран в течение 6–9 мес, так как затраты на сырье — это либо валютные статьи, либо привязка к мировым ценам. В 2017–2018 гг. ряд проблем стоит перед предприятиями черной металлургии России: возможное снижение внутреннего спроса; дискриминационные акции в ряде стран в отношении продукции российских металлургов; рост производственных затрат в связи с удорожанием сырья, огнеупоров, услуг энергетических монополистов и РЖД.

Второй по объему потребления огнеупоров в России рынок, как и в мире, — цементная промышленность. В 2010–2014 гг. прирост производства цемента в России составил 18,2 млн т (+36 %), т. е. ежегодно +10 %. Результат: производство цемента в 2015 г. соста-

вило 63,2 млн т с сокращением к 2014 г. на 10 %. А в 2016 г. достигло 55 млн т в год, что соответствует снижению производства в сравнении с 2015 г. на 11,3 %. Прекращено производство цемента на Воскресенском и Савинском цементных заводах, а также на Жигулевских стройматериалах общей мощностью 4,8 млн т. По прогнозу президента холдинга «Евроцемент Групп», падение производства цемента продолжится в 2017 г. минимум на 5 %. Согласно прогнозу социально-экономического развития РФ на 2017 г., возможно сохранение производства цемента на уровне 2016 г. (Строительство.RU). В январе – мае 2017 г. в России произведено 18,5 млн т цемента (сокращение производства по сравнению с аналогичным периодом 2016 г. на 2,2 %), по данным Росстата [12].

Следует отметить три тенденции, характерные для России в этой отрасли, позволяющие прогнозировать падение спроса на огнеупоры: увеличение доли предприятий, использующих сухой способ производства цемента (в 2016 г. 50,4 % всего объема), что ведет к заметному снижению удельного расхода огнеупоров (в 5–8 раз) до 0,4–0,6 кг/т; снижение потребности в огнеупорах вследствие уменьшения объема производства цементного клинкера; использование более качественных огнеупоров [13]. Использование огнеупоров в российской и казахстанской цветной металлургии (на территории СНГ и ЕАЭС это крупнейшие производители цветных металлов)

в ближайшие годы не претерпит качественных и количественных изменений. Естественно, по отдельным агрегатам будет достигнуто повышение стойкости огнеупоров, но глобальных изменений в удельном расходе огнеупоров ни в производстве алюминия, ни в производстве меди, никеля, цинка и других металлов не ожидается. В стекольной промышленности России потребление огнеупорных материалов также будет зависеть от спроса потребителей, который пока не дает оснований для радужных перспектив.

3. ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МИРЕ, В КИТАЕ И В РОССИИ

Мировой рынок огнеупоров становится все более конкурентным, особенно в последнее десятилетие. Наблюдается существенное перепроизводство огнеупоров, прежде всего это касается самого крупного производителя огнеупоров в мире — китайской огнеупорной промышленности (рис. 3).

Прогнозирование ситуации в огнеупорной промышленности и на рынке России неизбежно определяется ситуацией глобального рынка потребителей, с поправкой: если российские металлурги существенную долю своей продукции поставляют на экспорт, то существенная доля огнеупорных материалов высокого качества, определяющих зачастую работоспособность и эффективность эксплуатации металлургических агрегатов, приобретает россий-

скими потребителями по импорту. Результат: сформирован мощный конкурентный рынок, в том числе для российских предприятий, осваивающих новые технологии в производстве огнеупоров. Снижение ввозных пошлин на огнеупорные материалы, поэтапно реализуемое согласно предписаниям ВТО, также не способствует облегчению конкуренции российским производителям огнеупоров.

Актуальные тенденции огнеупорной промышленности в мире и в России

Объединение компаний в мощные структуры

В 2016 г. объявлено, что RHI — второй и «Magnesita» — третий номера в мировом рейтинге по объему производства огнеупорных материалов объединятся (закрепление сделки ожидается в октябре 2017 г.). Это будет одна компания под названием «RHI & Magnesita» [14]. Компания создается в Нидерландах и будет зарегистрирована на Лондонской бирже с центром управления в Вене. Это будет новая фирма с мощным собственным сырьевым, научным, инженеринговым и производственным потенциалом, с усилением исследовательского центра в г. Леобен, Австрия. Слияние, как ожидается, поможет в конкурентной борьбе против роста экспансии китайской огнеупорной промышленности. Конкурентные преимущества будут основаны на повышении эффективности производства и оптимизации затрат на научные исследования и разработки, маркетинг и административные функции. Не так давно (в 2008 г.) бразильская «Magnesita» поглотила крупного немецкого производителя огнеупоров — фирму LWB, а в 2011 г. RHI присоединила ирландскую фирму «Premier Periclas». В частности, сегодня RHI может производить 800 тыс. т обожженного периклаза в Австрии, Китае, Ирландии и Турции, а также 400 тыс. т обожженного доломита огнеупорного сорта в Италии плюс производство высококачественного периклазового клинкера в Ирландии на фирме «Periclas Premier» из оксида магния, добываемого из морской воды. «Magnesita» может производить до 500 тыс. т периклаза в Бразилии, в первую очередь это высокоплотный спе-

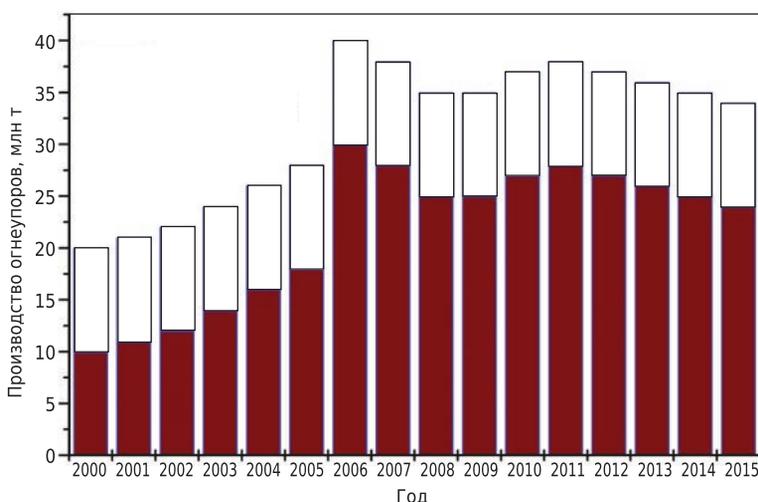


Рис. 3. Производство огнеупоров в мире (□) и доля Китая (■)

ченный периклаз, а также доломит в Бельгии, Китае и США. Существует некоторый дефицит плавящего периклаза, столь необходимого для производства высококачественных огнеупоров для сталеплавильного производства, который снимается при необходимости производством 85 тыс. т плавящего периклаза высокого качества (MgO извлекается из морской воды) на норвежском предприятии фирмы, законсервированном в настоящее время.

В 2017 г. фирма «Kerneos» — один из основных разработчиков и производителей высокоглиноземистых цементов и диспергаторов — стала частью фирмы «Imerys» — производителя различных сырьевых материалов, шамота, андалузита и т. д. В 2011 г. лидер огнеупорной промышленности Японии — фирма «Krosaki» получила контроль над крупнейшим производителем огнеупоров в Индии «Tata Refractories». RHI вошла в бизнес другой индийской компании «Orient Abrasives» («Orient Refractories»). Сделав эти шаги, и RHI, и «Krosaki» получили дополнительный бонус, как национальные компании, в огнеупорном бизнесе в Индии — втором после Китая производителе стали и потребителе огнеупоров в мире. В 2009 г. в результате слияния известных в Европе фирм KERAVIT, «Moravske ceramické závody» и REFRAMO была создана фирма «SEEIF Ceramic», a. s., Чехия, успешно продвигающая свою продукцию не только на европейском рынке. На территории Украины 4 крупных производителя огнеупорных материалов объединены структурой GIR (General Investment Resources).

Руководство Китая давно озабочено консолидацией производства не только в металлургии, но и в огнеупорной промышленности. Наблюдается концентрация производства огнеупоров: в частности, фирма «Puyang Refractories Group Co.», Ltd (PRCO) в последние годы «кооптировала» в свои структуры ряд китайских производителей огнеупоров; она же с октября 2014 г. контролирует (55 % акций) крупнейшее месторождение магнезита в Китае — Kamaudo. Качество магнезита — 48,47 % MgO на прокаленное вещество. Можно предположить

интенсификацию процесса консолидации в огнеупорной промышленности КНР.

Что касается России, то консолидация производителей огнеупоров на сегодня представляется маловероятной. В организационном плане развитие в отрасли будет в направлении закрытия устаревающих производств и организации узкоспециализированных производств, в первую очередь в области неформованных огнеупорных материалов и изделий из них; создания специализированных инжиниринговых фирм, в том числе с организацией производства огнеупорных материалов, необходимых для функционирования этих предприятий; переработки рециклируемых огнеупорных материалов с изготовлением в первую очередь также неформованных огнеупоров, флюсов, засыпок; создания фирм, оказывающих сервисные услуги.

Увеличение доли неформованных огнеупорных материалов

Увеличение доли неформованных материалов остается одной из ведущих тенденций в огнеупорной отрасли и Китая, и России. В США, Японии и Европе к настоящему времени 50 % и более качественных огнеупорных материалов — это неформованные материалы. Но и в этих странах развитие неформованных огнеупорных материалов не стоит на месте, совершенствуется в первую очередь их качество. Прогресс в освоении технологии изготовления и применения неформованных материалов требует также новых подходов к реализации технических усовершенствований. Это касается как применения различных дефлокулянтов, ускорителей и замедлителей твердения, добавок, ускоряющих процесс сушки бетонной футеровки. Соответственно, требуются модернизация производства, инжиниринговый подход для реализации комплексных решений по выполнению футеровки, ее сушки и разогреву [15, 16]. Актуальной становится технология производства и использования неформованных огнеупоров посредством изготовления из них литых изделий — «pre-cast», иногда многотонных, на огнеупорном предприятии с по-

следующим использованием этих изделий после качественной сушки у потребителя. Это гарантирует качество огнеупорного материала и снижает межремонтный период при выполнении футеровочных работ у потребителя [17].

Один из ведущих производителей огнеупоров на территории США — фирма «Harbison Walker International», учитывая требования рынка, в 2018 г. вводит в эксплуатацию новое производство неформованных огнеупоров мощностью 80 тыс. т в год с использованием новейших технологий для удовлетворения растущих потребностей в монолитной футеровке для различных отраслей промышленности. Фирма «Seven Refractories», Германия, в Италии в 2017 г. ввела в эксплуатацию предприятие площадью 2000 м² по производству изделий из бетонов в составе двух технологических линий, оснащенных смесителями, виброплощадками и агрегатами термообработки до 400 °С. В марте 2017 г. в Караганде эта же фирма ввела в эксплуатацию производство неформованных материалов мощностью 40 тыс. т. Учитывая компетенции этой фирмы, можно говорить о создании на территории ЕАЭС мощного производителя бетонов высокого качества, в первую очередь для черной металлургии (<http://www.sevenrefractories.com>). Естественно, это производство будет ориентировано в основном на потребителей в России и будет конкурировать с отечественными изготовителями аналогичной продукции.

В России растет также использование неформованных материалов и монолитной футеровки, изготавливаемой из сухих огнеупорных смесей непосредственно на металлургическом предприятии. В первую очередь это касается желобных масс, выполнения футеровки шахты доменной печи с использованием технологии шоткретинга, торкрет-масс различного качества и областей применения, огнеупорных бетонов для арматурной футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ. На все большем количестве предприятий в футеровке дна сталеразливочных ковшей используют корундо-

периклазовые и корундошпинельные бетоны и т. д. До последнего времени для реализации этих технологий использовали преимущественно импортные неформованные материалы.

В настоящее время практически все неформованные огнеупоры и изделия из них, упомянутые выше, могут изготавливаться на российских предприятиях: Группа Магнезит, Боровичский комбинат огнеупоров (БКО), Богдановичское ОАО «Огнеупоры» (БОЗ), Динур, Кералит, Алитер-Акси, магнитогорское ООО «Огнеупор» и т. д. БОЗ в 2017 г. заключил соглашение с японской фирмой «Тайко» (третий производитель неформованных материалов в Японии) о взаимодействии на российском рынке. В первую очередь это касается создания конкурентного производства желобных масс для доменного производства и бетонов для рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей. То же самое можно сказать и о расширяющемся производстве «pre-cast» изделий. В качестве примера можно привести своды ДСП (рис. 4), дно сталеразливочного ковша, собираемое из блоков, а также фурмы десульфурации и аргонной продувки металла в сталеразливочном ковше, металлоприемники [18] и перегородки для промежуточных ковшей МНЛЗ и т. д. Все эти материалы в настоящее время производятся в России. Торкрет-массы основного состава для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ, горячего ремонта футеровки конвер-

теров, ДСП и сталеразливочных ковшей изготавливают Группа Магнезит и другие предприятия.

Вертикальная интеграция предприятий

Речь идет о компетенции и наличии соответствующего производства в составе одного предприятия от добычи сырья, производства огнеупорных материалов до оказания сервисных услуг потребителям продукции и исследовательских структур. Это касается в первую очередь ключевых видов ресурсов, что должно позволить комплексно использовать сырье, вовлекая в производство в том числе и более дешевое сырье. Создается более предсказуемая ситуация с обеспечением производства сырьем, чем в случае его приобретения на рынке. Это позволяет в меньшей мере зависеть от тех или иных страновых рисков, а также производить сырье и полуфабрикаты именно того качества, которое необходимо для выпуска огнеупорной продукции на собственном производстве. Среди фирм, развивающих эту схему в производстве периклазосодержащих огнеупоров: RHI, «Magnesita», Группа Магнезит, «Pujang» и «Houing Group» (обе Китай). Динур владеет месторождением кварцитов для производства динаса, в Кералите организовано производство табулярного глинозема, необходимого в технологии изготовления неформованных огнеупоров высокого качества. Ряд российских производителей алюмосиликатных огнеупоров явля-

ются также владельцами соответствующих карьеров и печей для обжига глины и бокситов на шамот. В то же время есть множество фирм, предпочитающих приобретать необходимые сырьевые материалы и полуфабрикаты на рынке, где при нормальной ситуации нет постоянного дефицита; но его можно и организовать, например учитывая потенциал КНР.

Использование более качественных огнеупоров

Усиливается тенденция к использованию в металлургии более качественных огнеупоров [19] и технологий, щадящих футеровку в процессе эксплуатации. Все передовые страны — производители стали так или иначе вовлечены в этот процесс. Пик производства огнеупоров в Китае был пройден в 2011 г. В 2016 г., по данным Ассоциации по производству огнеупоров Китая, объем производства огнеупоров составил 23,91 млн т, что на 8,56 % ниже, чем в 2015 г., в том числе формованных произведено 13,59 млн т (-11,08 %) и неформованных 9,86 млн т (-5,19 %). Совершенствование технологии изготовления и применения огнеупоров сказывается, в частности, на снижении удельного расхода огнеупоров, который в мире к 2008 г. достиг 15–17 кг/т стали, в том числе в Китае 25–35, в Японии и Южной Корее 7,5 кг/т стали [20].

В России процесс интенсивного снижения удельного расхода огнеупоров завершается, как и во все ведущих в области металлургии государствах. К настоящему времени интенсивно совершенствуется технология производства стали (табл. 1 и 2), уходит мартеновский процесс выплавки стали, доля стали, разливаемой на МНЛЗ, приблизилась к общемировому уровню. Уровень 9–11 кг на тонну стали уже достигнут на большинстве российских металлургических предприятий, в первую очередь в электросталеплавильном производстве, где производится сортовая заготовка. При сравнении удельных расходов огнеупоров для различных производств важен и состав используемого оборудования, и сортамент отливаемой заготовки. Естественно, чем больше доля металла, вакуумируемого в



Рис. 4. Составной свод ДСП

агрегатах RH, и чем меньше стойкость футеровки промежуточных ковшей (7–12 плавов на слябовых МНЛЗ, 80–140 плавов на сортовых), чем больше доля внепечной обработки, тем выше удельный расход огнеупорных материалов. Важную роль играет и методология учета. На одних предприятиях флюс учитывается, на других нет, так как роль флюса может существенно различаться. Высокомагнезиальный флюс используется для увеличения концентрации MgO в шлаке для замедления перехода того же MgO из футеровки в шлак [21], а алюмосодержащие флюсы используются, например, для предотвращения процесса саморассыпания шлака [22]. Но если учитывать высокомагнезиальный флюс, то почему не учитывать вводимую в качестве шлакообразующего компонента обожженную известь или доломит? Поэтому для конкретного предприятия в зависимости от состава оборудования, технологии производства и качества производимого металла цифры будут «уникальны». Не менее важно оценивать эффективность использования огнеупоров в футеровке металлургических агрегатов. Средний удельный расход огнеупоров по агрегатам для металлургических предприятий черной металлургии Европы приведен в табл. 3 [23].

Можно прогнозировать, что с учетом общемировых тенденций снижения удельного расхода огнеупоров (табл. 4) [24] с совершенствованием технологии, с выведением устаревших металлургических мощностей существенного снижения удельного расхода огнеупоров можно ожидать в ближайшие 3–5 лет только в китайской черной металлургии. Однако анонсируемые темпы вывода устаревших мощностей говорят о том, что вскоре и в Китае снижение удельного расхода огнеупоров также приблизится к оптимуму. Учитывая удельный вес КНР в производстве металла, каждый килограмм снижения удельного расхода огнеупоров приведет к высвобождению существенных мощностей у производителей огнеупоров. Снизится потребность и в формованных, в том числе оксидоуглеродистых огнеупорах, и в неформованных с высвобождением мощностей для экспорта.

Таблица 3. Средний удельный расход огнеупоров в европейской черной металлургии (2005 г.)

Печь / агрегат	Средний удельный расход огнеупоров, кг/т стали	Доля огнеупоров (примерно), %	
		формованных	неформованных
<i>Производство чугуна</i>			
Доменная печь (с летками)	1,5	20	80
Доменный воздухо-нагреватель	0,3	95	5
Миксер	0,5	80	20
Транспортная емкость	0,6	90	10
<i>Производство стали</i>			
Кислородный конвертер	1,1	75	25
Дуговая печь	5,0	25	75
Конвертер АКР (AOD)	11,8	92	8
Ковш для обработки стали	3,8	90	10
Вакууматоры RH и DH	1,2	50	50
Непрерывная разливка стали (с промежуточным ковшом)	1,7	10	90

Таблица 4. Изменения удельного расхода огнеупоров с 1950 по 2014 г., кг/т стали

Территория	1950 г.	1980 г.	2000 г.	2008 г.	2014 г.
Япония	50	15	11	8	7
Западная Европа	60	17	12	10	9
США	50	20	12	11	10
Китай	Н. д.	55	30	23	20
Мир	60	30	18	16	15

Оптимизация затрат на огнеупоры

Огнеупорные материалы, как и железная руда, кокс, ферросплавы, находятся в начале цепочки формирования себестоимости конечной продукции: непрерывнолитой заготовки, проката. Потребители огнеупоров, в частности металлургические компании, особенно в России, где основные производители стали осуществляют практически самообеспечение этими материалами, в том числе иногда и ферросплавами, обращают особое внимание на эффективность затрат на огнеупорные материалы. Последние приобретаются на рынке, и покупатель стремится минимизировать затраты. В первом полугодии 2016 г. на общем фоне роста цен и тарифов изменились цены на кокс и ферросплавы на 105,8 и 89,6 %, а цены на огнеупорные материалы выросли на 118,7 % [25]. По ряду причин, которые обсудим ниже, во второй половине 2017 г. цены на огнеупоры под давлением известных процессов в КНР увеличатся более существенно.

Поэтому важнейшей задачей для потребителя огнеупорных материалов и соответствующих услуг является рациональное использование возможностей, которые предоставляются технологией и инжинирингом. Во главе угла должна стоять методология выполнения соответствующего учета для принятия правильных решений по применению тех или иных огнеупорных материалов, схем выполнения футеровки. При реализации схем сервисного обслуживания неизбежен поиск более тонкого сочетания качества огнеупоров и мер ухода за футеровкой, затрат на контроль технологии эксплуатации агрегатов, за состоянием футеровки в процессе ее эксплуатации, достоверность анализа информации, получаемой из различных источников, о результатах применения огнеупоров и факторах, оказавших положительное или отрицательное воздействие на конечный результат использования футеровки и т. д. По нашему мнению, реально воздействовать на эффективность выбора и применения огнеупоров в футеровке на основе достовер-

ного и корректного учета затрат, формируемых при применении огнеупорных материалов, можно при реализации известного подхода: TCO (Total cost of Ownership) с реализацией оценки совокупной стоимости владения огнеупорами [26]. По мнению специалистов RHI, при доле огнеупорных материалов в себестоимости до 2–3 % реально огнеупоры оказывают прямое или косвенное влияние на 10 % затрат, учитываемых в себестоимости литой заготовки.

Рециклинг огнеупорных материалов

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется вопросам повторного использования огнеупоров после службы в металлургических агрегатах [29]. Решаются ряд вопросов: экономия сырья, оптимизация затрат у производителя огнеупоров, снижение себестоимости продукции и экологической нагрузки на окружающий мир. Количество участников процесса интенсивно расширяется. В дополнение к множеству европейских фирм, участвующих в сборе и подготовке к использованию огнеупоров («LKABMinerals», Нидерланды, «Horn & Co. Group», Германия, «Valoref», Франция, HARSCO, Великобритания, «REFMinerals», Латвия и т. д.), специализированные фирмы в области рециклинга огнеупорных материалов (сбор – подготовка – использование) появляются и в Китае, и в России. Примером тому является успешная деятельность в России ООО «Ферро» и ряда других предприятий.

Появление частных проблем, возникающих с внедрением той или иной новой технологии

Например, производство металлургического сырья в мире с 1970 по 2015 г. возросло от 0,8 до 72,57 млн т [28]. Проблема, характерная для применения огнеупоров в российской металлургии, металлургии Индии, Ирана, Мексики и иных стран: использование в ДСП горячепрокатированного железа (ГБЖ) без ущерба для стойкости футеровки ДСП. На Лебединском ГОКе в 2016 г. введена в эксплуатацию третья очередь производства ГБЖ (Fe > 69,5 %). Ряд российских металлургических предприятий,

озабоченных качеством конечной продукции, расширяют применение в качестве компонента шихты ГБЖ со снижением доли металлического лома для ограничения содержания в металле примесных элементов (Cu, Ni, Cr, Sn). Как известно, при использовании ГБЖ (DRI) существует вероятность снижения стойкости футеровки ДСП, и, по мнению практиков, достаточно серьезная [29]. Применение этого продукта в условиях кислородного дутья способствует формированию шлака с повышенным содержанием FeO.

Для замедления процесса износа периклазоуглеродистых огнеупоров в футеровке ДСП рекомендуется наряду со вспениванием шлака поддерживать оптимальное содержание MgO в пределах 6–12 % и не рекомендуется использовать флюорит [30]. Кроме того, требуются огнеупоры особого качества для столь жестких условий эксплуатации [31].

Снижение нагрузки на экологию как в производстве, так и при применении огнеупорных материалов

Минимизация вредных для организма газообразных (не говоря уже о пыли) выделений на всех стадиях производства и применения огнеупоров, безотходное производство огнеупоров являются безусловными факторами, требующими и существенных финансовых затрат, и постоянного мониторинга получаемых результатов. Сокращение отвалов за счет максимального вовлечения в производство огнеупоров после службы — рециклинг огнеупоров — также важнейший тренд в настоящее время [32]. Поиск новых эффективных технологий, например пропитка огнеупоров углеродистым материалом с супернизким содержанием алифатических углеводородов [33].

Снижение интереса среди молодежи к профессиям, связанным с огнеупорными материалами

Несмотря на определенные меры, принимаемые в государствах, ведущих в области металлургии и производства огнеупорных материалов и имеющих соответствующие традиции, в частности в Евросоюзе, про-

блема заинтересованности молодежи в этой специальности не решена. Почти на каждой международной конференции в Аахене или UNITECR делаются доклады на тему организации подготовки специалистов для инженерной работы, связанной с разработкой, производством и использованием огнеупорных материалов [34]. Квалифицированные огнеупорщики, в том числе специалисты — исполнители огнеупорных работ, в дефиците (в Великобритании говорят о среднем возрасте таких специалистов 55 лет). В России эта проблема также актуальна [35].

Поиск методик системной оценки результатов использования огнеупорных материалов и оценки факторов, влияющих на процессы износа в режиме онлайн

Имеется и постоянно пополняется огромный объем данных о производстве продукции с технологических линий, о свойствах огнеупорных материалов и процессах, которые формируют эти свойства у производителя огнеупоров. Не меньший объем информации собирается о технологии применения огнеупорных материалов, в том числе колоссальна выборка о факторах, оказавших влияние на результаты службы футеровки, огнеупорных изделий, которые требуют и статистической оценки, и оценки с учетом логики процессов. Необходимо разработать технологии обработки и анализа больших массивов данных, что создаст условия для улучшения технологий. На очереди привлечение новых подходов к оценке реально существующих процессов, использование возможностей искусственного интеллекта для реализации комплексной программы инженерного проектирования, которые должны включать и многочисленные результаты экспериментов, практической деятельности, и результаты моделирования процессов с учетом моделирования процессов на контакте огнеупор – шлак, гидродинамических процессов в агрегате, тепловых процессов и т. д. Реально любые процессы износа футеровки — это сумма огромного количества действующих факторов, которые протекают одновременно; зачастую их влияние на стой-

кость огнеупоров в футеровке разноразнонаправленно. В перспективе вероятно управление эксплуатацией металлургического агрегата

в режиме, близком к экономичному, с учетом текущего износа футеровки. Оценка этого суммарного эффекта сегодня опирается на

опыт специалистов, экспертов. К сожалению, эта оценка затруднена и не всегда достоверна.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. www.indmin.com/Article/3579425/Issue/96595/world-refractories-industry-State-of-the-play-in-2016.html (дата обращения 14.03.2017).
2. **Бааске, А.** Огнеупорные материалы: разработки, тенденции, доступность / *А. Бааске, Д. Дюберс, Р. Фандрих* [и др.] // *Черные металлы*. — 2011. — Сентябрь. — С. 32–39.
3. *Черная металлургия-2025: прогнозы и перспективы* // *Черные металлы*. — 2017. — Январь. — С. 74–77.
4. **Зиновьев, Н. Г.** Черная металлургия Китая в 2015 г. / *Н. Г. Зиновьев* // *Бюл. Черная металлургия*. — 2016. — № 7. — С. 15–24 ; № 8. — С. 4–9.
5. <http://beton.ru/news/detail.php?ID=424972> (дата обращения: 16.06.2017).
6. **Еланский, Г. Н.** Обзор пленарных докладов на XIII международном конгрессе сталеплавильщиков / *Г. Н. Еланский* // *Черные металлы*. — 2014. — Декабрь. — С. 12–21.
7. **Катунин, В. В.** Основные показатели работы черной металлургии России в 2016 г. / *В. В. Катунин, Т. М. Петракова, И. М. Иванова* // *Бюл. Черная металлургия*. — 2017. — № 3. — С. 3–20.
8. **Бродов, А. А.** Российская черная металлургия в 2017–2020 гг. / *А. А. Бродов, Н. Х. Мухатдинов* // *Бюл. Черная металлургия*. — 2016. — № 12. — С. 3–7.
9. *Бюл. Черная металлургия*. — 2017. — № 1. — С. 107.
10. <https://www.steelland.ru> (дата обращения: 09.03.2017 г.).
11. **Петлевой, В.** Рост обязательно будет, для нас это стратегический императив / *В. Петлевой, А. Терентьева* // *Ведомости*, 18 января 2017 г. — С. 8, 9.
12. <http://beton.ru/news/detail.php?ID=425291> (дата обращения: 16.06.2017).
13. **Аксельрод, Л. М.** Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности / *Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицик, И. Г. Марясев* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 1. — С. 10–14.
14. **Aksel'rod, L. M.** Development of new refractory materials for cement industry rotary kilns / *L. M. Aksel'rod, O. N. Pitsik, I. G. Maryasev* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 5–9.
15. **RHI and Magnesita to combine to create a leading refractory company**, press release, 10.05.2016.
16. **Paula da Luz, A.** Refractory castable Engineering / *A. Paula da Luz, M. A. L. Braulio, V. C. Pandolfelli*. — Goller Verlag, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.
17. **Шнабель, М.** Реология огнеупорных бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе глинозема и шпинели / *М. Шнабель, А. Бур, Д. Даттон* // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 3. — С. 119–126.
18. **Денисов, Д. Е.** Элементы промышленных печей, футерованные огнеупорными бетонами : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / *Д. Е. Денисов* // *Новые огнеупоры*. — 2017. — № 3. — С. 12.
19. **Краснянский, М. В.** Разработка металлоприемников для промежуточного ковша, обеспечивающих непрерывную разливку сверхдлинными сериями / *М. В. Краснянский, И. В. Егоров, А. Е. Орленко* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2016. — № 7. — С. 17–21.
20. **Watanabe, Isao.** Refractory resources in the world / *Isao Watanabe* // *Taikabytsu Refractories*. — 2009. — Vol. 61, № 9. — P. 447–452.
21. **Демидов, К. Н.** Высокомагнезиальные флюсы для сталеплавильного производства / *К. Н. Демидов, Т. В. Борисова, А. П. Возчиков* [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2013. — 280 с.
22. **Шешуков, О. Ю.** Стабилизация сталеплавильных шлаков путем корректировки их состава / *О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, И. А. Михеенков* [и др.] // *Сталь*. — 2016. — № 5. — С. 12–15.
23. *Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания* ; под ред. *Г. Роучка, Х. Вутнау*. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
24. **Roberts, I.** Outlook for refractory and user markets to 2020 / *I. Roberts, A. Saxby* // *57th International Colloquium on Refractories*. — 2014. — Aachen. — P. 228–230.
25. **Петракова, Т. М.** Основные показатели работы черной металлургии за первое полугодие 2016 г. / *Т. М. Петракова* // *Бюл. Черная металлургия*. — 2016. — № 10. — С. 3–15.
26. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы металлургии / *Л. М. Аксельрод* // *Бюл. Черная металлургия*. — 2013. — № 3. — С. 125–142.
27. **O'Driscoll, M.** Recycling refractories / *M. O'Driscoll* // *Glass International*. — 2016. — № 3. — P. 38, 39.
28. <https://www.midrex.com/news-literature/news.../world-dri-statistics> (дата обращения: 14.05.2017).
29. **Кучеренко, О. Л.** Опыт использования горячбрикетированного железа на Молдавском металлургическом заводе / *О. Л. Кучеренко, И. В. Репин, И. Н. Якубовская* [и др.] // *Сталь*. — 2010. — № 1. — С. 40–43.
30. **Dressel, G. L.** Use of DRI in EAFs / *G. L. Dressel* // *Iron and Steelmaker*. — 1998. — № 11. — P. 61, 62 ; № 12. — P. 47, 48 ; 1999. — № 1. — P. 53–55.
31. **Ashraf, H.** Modern electric arc furnace processes and their requirements for improved lining concepts / *H. Ashraf, K.-M. Zetti* // *RHI Bulletin*. — 2015. — № 1. — P. 17–24.
32. **Feytis, A.** Refractories rising / *A. Feytis* // *Industrial Minerals*. — 2010. — № 9. — P. 51, 52, 55, 56, 59.
33. **Advancements in Impregnation Technology for Mag Carbon Bricks** // *Bulletin RHI*. — 2016. — № 1. — P. 5.
34. **Aneziris, C. G.** Education and research of refractories in Germany / *C. G. Aneziris* // *UNITECR'09, 13–16 October 2009, Salvador, Brasil*.
35. **Беляков, А. В.** Проблемы подготовки кадров в современных условиях / *А. В. Беляков* // *Новые огнеупоры*. — 2010. — № 3. — С. 49–51. ■

Получено 30.07.17

© Л. М. Аксельрод, 2017 г.



RHI MAGNESITA

Introducing...

The driving force of the refractory industry

RHI and Magnesita.
A new global leader in refractories.

Find out more at
rhimagnesita.com

РЕКЛАМА

Геральд Бухебнер¹, Ашраф Ханна² (✉), Маркус Хохеггер³,
Карл-Михаэль Цеттль³

¹ RHI AG, Технологический центр, г. Леобен, Австрия

² RHI Canada Inc., Подразделение Сталь, г. Берлингтон, Канада

³ RHI AG, Подразделение Сталь, г. Вена, Австрия

УДК 666.762.32.043.1:621.365.22(436)(71)

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧЕЙ*

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних 30 лет процесс выплавки стали в ДСП постоянно совершенствовался и достиг впечатляющих результатов с точки зрения производительности и удельного расхода электроэнергии. Тем не менее во всем мире наблюдается тенденция к увеличению вдувания кислорода и углерода. В современных ДСП многофункциональные инструменты для инъекции кислорода стали нормой, ими также модернизируют старые ДСП. С введением этих инструментов появилась необходимость в разработке таких огнеупоров для ДСП, которые способны противостоять среде с высоким содержанием кислорода в сочетании с существенной тепловой и механической нагрузкой, которой они подвергаются.

Для усовершенствования периклазоуглеродистых огнеупоров были предприняты шаги для дальнейшего улучшения их свойств с учетом области применения, а именно использование инновационных сырьевых материалов на основе MgO, графита, связующих веществ, металлических и наноразмерных добавок, а также передовых технологий обработки огнеупоров при смешивании материалов, прессовании и термообработке. В частности, особое внимание уделялось решению экологических проблем, связанных с составом связующего, и разработке специального дизайна огнеупорных изделий с учетом зоны их применения [1–13]. В настоящей статье рассматриваются последние достижения в этой области.

* Статья первоначально была представлена на международной конференции по технологии производства чугуна и стали AISTech 2013 и впервые опубликована в сборнике материалов этой конференции. Печатается с разрешения Ассоциации производителей чугуна и стали (AIST).



Ашраф Ханна
E-mail: ashraf.hanna@rhi-ag.com

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ФУТЕРОВКЕ ДСП

Исследования отработанных периклазоуглеродистых огнеупоров, эксплуатировавшихся в современных ДСП, показали, что основными факторами, влияющими на скорость износа футеровки, являются окисление в среде с повышенным содержанием кислорода и FeO-насыщенным шлаком как следствие вдувания кислорода и углерода в сочетании с высокотемпературным режимом эксплуатации. Микроскопический анализ образца отработанного огнеупора выявил значительное разъедание шлаком, насыщенным FeO, и образование плотного вторичного магнезиального слоя с горячей стороны огнеупора (рис. 1).

Анализ показывает прямую реакцию примесей MgO и SiO₂ с углеродом в условиях высоких температур, когда в атмосфере имеется повышенный кислородный потенциал. MgO вблизи с реакционной зоной превращается в парообразный Mg (рис. 2), который проникает к горячей стороне огнеупора. За счет CO₂ Mg повторно окисляется до MgO с горячей стороны, образуя плотный слой. Кремнеземсодержащие подфазы MgO и графитовой золы также восстанавливаются углеродом и образуют парообразный SiO,

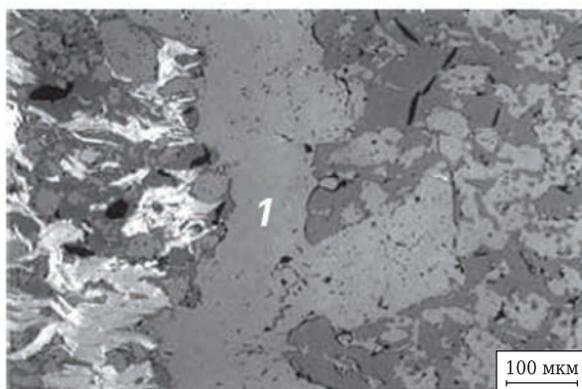


Рис. 1. Износ периклазоуглеродистого огнеупора в ДСП; 1 — образование плотного вторичного магнезиального слоя с горячей стороны огнеупора

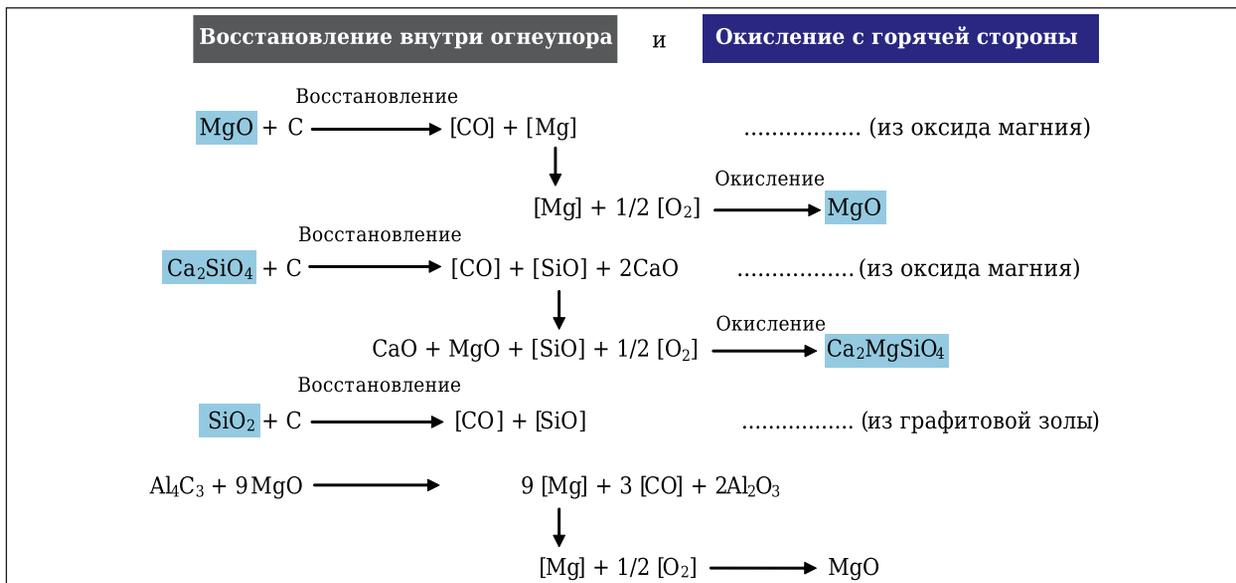


Рис. 2. Окислительно-восстановительная реакция примесей MgO и SiO₂ с углеродом в условиях высоких температур, когда в атмосфере имеется повышенный кислородный потенциал

который с горячей стороны повторно окисляется до SiO₂ с последующим образованием форстерита Mg₂SiO₄ или монтичеллита CaMgSiO₄ при взаимодействии с MgO.

Результат этих реакций — существенное ослабление структуры огнеупора, что способствует его износу. Термодинамическое равновесие MgO + C ⇌ Mg + CO достигается при 1820 °С. В зависимости от парциального давления кислорода с горячей стороны периклазоуглеродистого огнеупора и от его вида начальная температура при выплавке стали выше 1650 °С (см. рис. 2 и 3). Кроме того, установлено, что периклазоуглеродистые огнеупоры с содержанием антиоксидантов, таких как магний и кремний, более чувствительны к окислительно-восстановительному процессу, чем огнеупоры без металлических добавок.

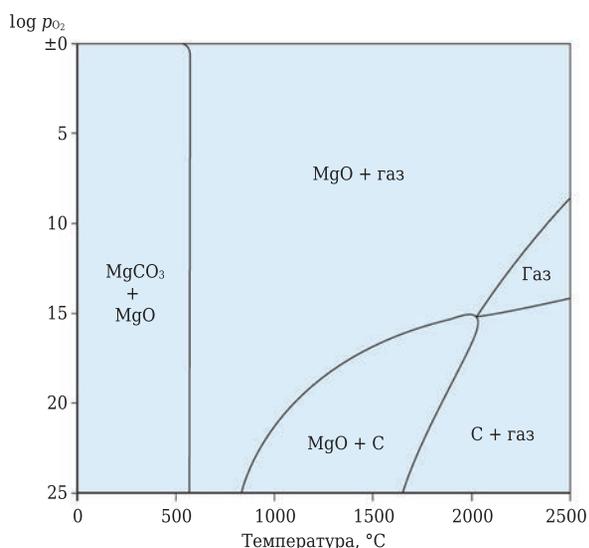


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы MgO–C

Дальнейшие исследования показали, что существование MgO и углерода в большой степени зависит от температуры и парциального давления кислорода [14]. Это означает, что MgO и углерод взаимно стабильны только до p_{O₂} = 10÷15 бар и при температуре ниже 1642 °С, а при более низком парциальном давлении кислорода примерно до 1300 °С.

Для нейтрализации вышеописанных окислительно-восстановительных реакций, вызывающих износ огнеупоров, необходимо разработать огнеупор с такой структурой, которая обладала бы низкой реакционной способностью. На скорость реакций сильно влияют:

- >> чистота MgO и графита, особенно содержание в них кремнезема;
- >> размер кристаллов периклаза;
- >> пористость готового изделия.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ НА УГЛЕРОДИСТОЙ СВЯЗКЕ

Три вышеуказанных критерия оказали влияние на выбор сырья и разработку дизайна огнеупора с плотной структурой и минимальной открытой пористостью после прокаливания. Кроме того, цель разработки — отказ от использования антиоксидантов для достижения максимальной устойчивости к окислительно-восстановительному процессу.

Выбор сырья

Для изготовления высококачественной периклазоуглеродистой продукции были отобраны два европейских поставщика магнетитового сырья. Первый поставщик — компания «Premier

Periclase», Ltd, дочернее предприятие RHI в Дроэде, Ирландия. Сырье на основе морской воды (PPL-LC160) обжигают при температуре выше 2000 °С; материал характеризуется очень низким содержанием SiO₂ (0,3 мас. %) и крупным размером кристаллов периклаза — 160 мкм (рис. 4). Благодаря этому сырье отлично подходит для жестких условий эксплуатации ДСП. Второй поставщик высококачественного плавленного периклаза с низкой реакционной способностью с ноября 2012 г. — новый завод RHI в Порсгрунне, расположенном в южной части Норвегии. Сырье, производимое на этом заводе, является аналогичным магнезиту на основе морской воды с завода «Premier Periclase». После специальной химической обработки морской воды и плавления получают магнезит с низким содержанием SiO₂ и средним размером кристалла периклаза 1300 мкм (например, FMN98 TOP) (табл. 1). Плавленный периклаз имеет превосходную устойчивость к реакции с углеродом и разжиданию шлаком благодаря своей монокристаллической структуре, низкому содержанию SiO₂, а также высокой плотности зерен. Содержание оксида бора очень низкое и не влияет на износ.

На рис. 4 показано, как размер кристаллов периклаза и содержание в нем SiO₂ влияют на

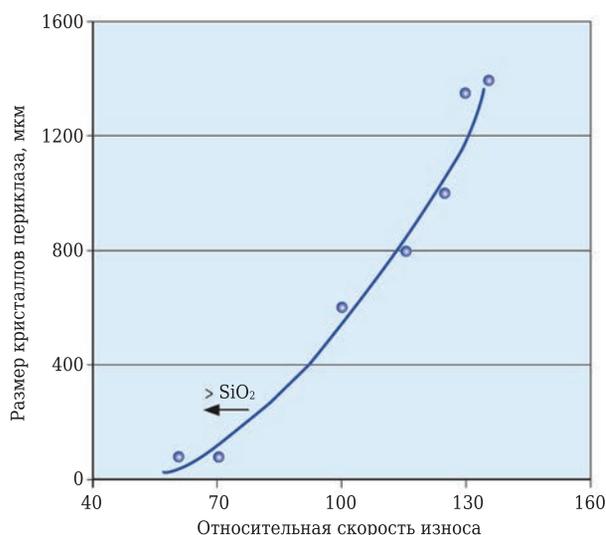


Рис. 4. Зависимость скорости износа от размера кристаллов периклаза и содержания в нем кремнезема

скорость износа. Для разработки сбалансированного дизайна футеровки с учетом особых зон ДСП, таких как зона фаз, шлаковый пояс или область кислородно-топливных горелок, предлагается широкий выбор различных сочетаний материалов на основе крупнокристаллической спеченной и плавленной магнезии.

Таблица 1. Сравнительная характеристика крупнокристаллической магнезии спеченной PPL-LC160 и плавленной FMN98 TOP

Показатели	PPL-LC160	FMN98 TOP
Химический состав, мас. %:		
MgO	97,2	97,7
Fe ₂ O ₃	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	0,1	0,1
CaO	2,1	1,7
SiO ₂	0,3	0,3
Физические свойства		
Плотность зерен, г/см ³	3,42	3,54
Средний размер кристалла периклаза, мкм	160	1350

Технология производства

Значительный прогресс был достигнут в создании структуры периклазоуглеродистого огнеупора с крайне низкой открытой пористостью без использования антиоксидантов, которые способствуют негативному воздействию окислительно-восстановительных процессов. Главные достижения разработки: особый гранулометрический состав огнеупора, введение нанопорошков для максимального заполнения открытых пор и создание специальной технологии прессования. Типичные свойства такого усовершенствованного вида огнеупора в сравнении с другими стандартными

Таблица 2. Первокласные виды периклазоуглеродистой продукции для зон повышенного износа ДСП

Показатели	Тип D	Стандарт 1	Стандарт 2
<i>Характеристики</i>			
Периклаз плавленный	FMN98 TOP	Chinese 98	Chinese 97,5
Графит	98 мас. %, тип углерода — наноуглерод	95 мас. %, тип углерода — наноуглерод	95 мас. %, тип углерода — неизвестен
Металлические добавки	Нет	Нет	Al + Si
Связка	Углеродистая	Углеродистая	Синтетическая смола
Содержание углерода, мас. %	10	10	10
Плотность*, г/см ³	3,10	3,06	3,07
<i>Физические свойства после прокаливания при 1000 °C</i>			
Открытая пористость, об. %	7,9	9,0	9,0
Предел прочности при сжатии на холоду, Н/мм ²	41	35	30
Относительная устойчивость к окислительно-восстановительному процессу	1,08	1,00	0,91

* В состоянии поставки.

видами MgO–C-огнеупоров приведены в табл. 2. Для обеспечения достаточных термостойкости высокоуплотненных огнеупоров и устойчивости к окислению без добавки антиоксидантов в состав огнеупоров была введена недавно разработанная экологически безопасная углеродистая связка.

Практический опыт

Был проведен сравнительный анализ износа периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой и смоляной связках в некоторых зонах ДСП (табл. 3). Огнеупоры на углеродистой связке демонстрируют более высокую стойкость к окислению и менее активное взаимодействие со шлаком по сравнению с огнеупорами на смоляной связке без увеличения содержания углерода или металлических добавок. Общее сравнение свойств огнеупоров на углеродистой и смоляной связках приведено в табл. 4. Как правило, теплопроводность огнеупоров на углеродистой связке ниже, чем на смоляной, что уменьшает тепловую нагрузку на кожу ДСП.

ЭРКЕРНЫЙ ВЫПУСК ДСП

Следующим важным фактором, влияющим на производительность ДСП, является работа системы эркерного выпуска. Стойкость эркера, помимо параметров эксплуатации, таких как содержание кислорода в стали и температура выпуска, зависит от характера износа эркерных блоков и особенностей потока стали в выпускном канале.

Разработка новых эркерных блоков

К последним достижениям относится создание периклазоуглеродистых эркерных блоков на смоляной связке. Огнеупоры эркерной летки подвергаются сильной высокотемпературной коррозии, абразивному износу от потока стали, окислению кислородом, растворенным в металле, окислению между сериями плавов и растрескиванию, когда металл начинает протекать через канал в начале выпуска плавки. Поэтому для этой зоны требуются периклазоуглеродистые изделия с повышенной устойчивостью к

Таблица 3. Сравнение скорости износа периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой и смоляной связках в некоторых зонах футеровки ДСП

Зона	Углеродистая связка	Износ, мм/плавку	Зона	Смоляная связка	Износ, мм/плавку
Горелок и кислородной фурмы	Плавленный периклаз (98 мас. %)	1,0–1,7	Горелок и кислородной фурмы	Плавленный периклаз (98 мас. %)	1,4–2,3
	Углерод (14 мас. %)			Углерод (14 мас. %)	
	Смоляная пропитка			Смоляная пропитка	
Фаз	Плавленный периклаз (98 мас. %)	1,0–1,7	Фаз	Плавленный периклаз (98 мас. %)	1,52–2,16
	Углерод (8 мас. %)			Углерод (10 мас. %)	
	Смоляная пропитка			Смоляная пропитка	
Эркерной летки	Плавленный периклаз (98 мас. %)	1,0	Эркерной летки	Плавленный периклаз (98 мас. %)	1,3
	Углерод (10 мас. %)			Углерод (14 мас. %)	
	Смоляная пропитка			Смоляная пропитка	

Таблица 4. Общее сравнение свойств периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой и смоляной связках

Свойство	Углеродистая связка	Смоляная связка
Теплопроводность	++	+++
Тепловое расширение	++	++++
Предел прочности при сжатии:		
на холоду	+++	++++
при 1000 °С	++++	+++
Стойкость к коррозии	++++	++++
	(Высокое содержание углерода или металлические добавки не требуются)	(Требуется повышенное содержание углерода и металлические добавки)
Термостойкость	++++	++
Устойчивость к окислительно-восстановительному процессу	++++	++ (С металлическими добавками)

высокотемпературной коррозии, окислению и тепловому удару. После серии лабораторных и промышленных испытаний была разработана специальная высококачественная марка огнеупора ANKERTAP Y93SX на углеродистой связке на основе плавленного периклаза марки FMN98 TOP с 15,5 мас. % углерода и специальными металлическими добавками (табл. 5). Для достижения максимальной устойчивости к высокотемпературным коррозии и эрозии марка огнеупора имеет обогащенную углеродом матрицу благодаря последующей пропитке особым полимером.

Улучшенный дизайн эркерного выпуска

В эркере с обычным цилиндрическим каналом создается турбулентность потока металла, которая увеличивает износ за счет высокотемпературной эрозии. Но благодаря новой разработке геометрии канала эркера, оптимизированного методом вычислительной гидро-

Таблица 5. Сравнительная характеристика новой высококачественной и стандартной марок огнеупоров эркерного выпуска

Характеристика	Стандартная марка	Новая разработка
Марка	ANKERTAP OX73	ANKERTAP Y93SX
Периклаз	Плавленный FM98	FMN98 TOP
Связка	Смоляная	Углеродистая
Пропитка полимером	Нет	Да
Содержание углерода, мас. %	14	15,5
Антиоксиданты	Да	Да
<i>Физические свойства</i>		
Открытая пористость после прокаливания, об. %	8,5	8,0
Предел прочности при сжатии на холоду после прокаливания, Н/мм ²	35	50
Предел прочности при изгибе при 1400 °С, Н/мм ²	16	21
Относительная устойчивость к теплосменам	100	112

динамики (CFD), турбулентность потока значительно снижается, а стойкость повышается в результате уменьшения износа, а также сокращения попадания шлака в сталеразливочный ковш (рис. 5).

Практический опыт

После установки эркерной летки с оптимизированной геометрией канала на заводе одного из заказчиков стойкость летки в ходе проведения основных испытаний увеличилась от 110 до 140 плавов, т. е. на 27 % (рис. 6). Благодаря комбинации двух новых разработок — новой CFD-оптимизированной эркерной летки (см. рис. 5, 6) и новых периклазоуглеродистых эркерных блоков ANKERTAP Y93SX (см. табл. 5) было достигнуто существенное повышение производительности. Стойкость эркера повысилась от 110 до 205 плавов (рис. 7). Изменение геометрии канала летки с цилиндрической на коническую позволило увеличить стойкость на 27 %.

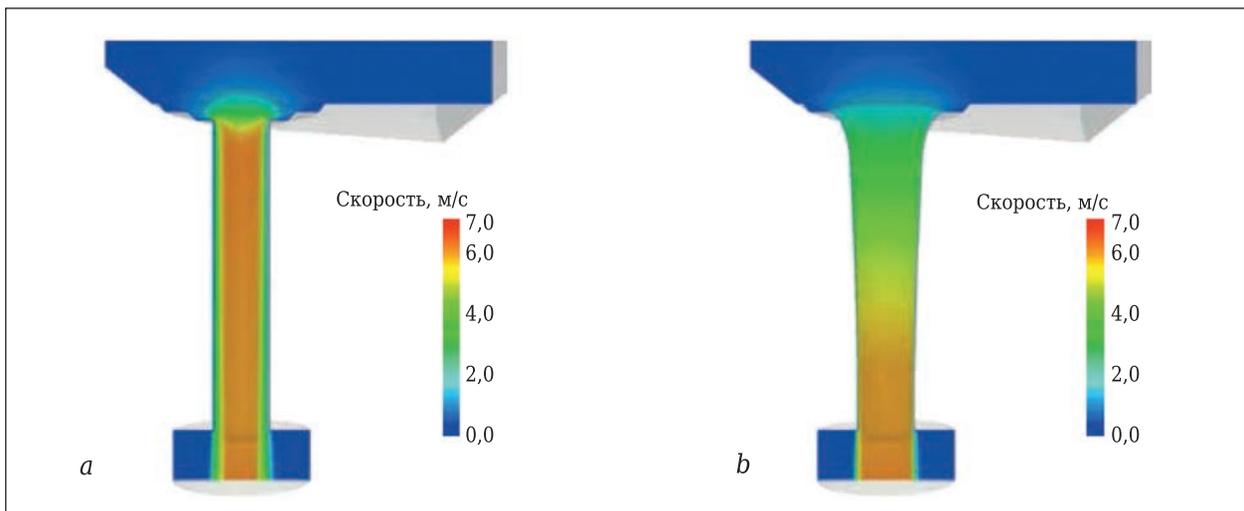


Рис. 5. Поток металла в цилиндрическом (а) и оптимизированном канале эркера (b)

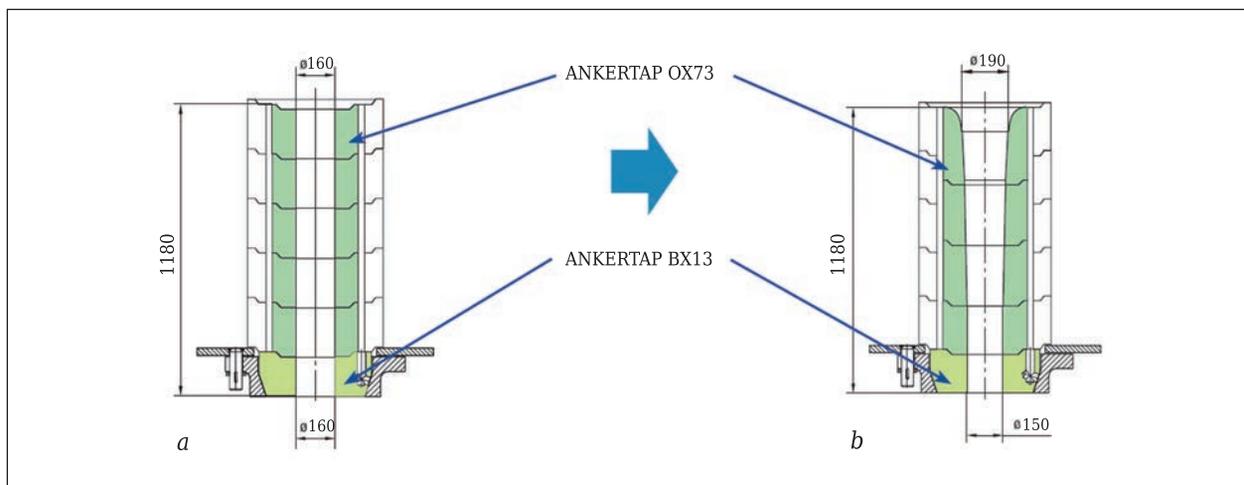


Рис. 6. Первоначально установленный цилиндрический эркер (а) и эркер, усовершенствованный методом вычислительной гидродинамики (CFD) (b) для конкретных условий заказчика

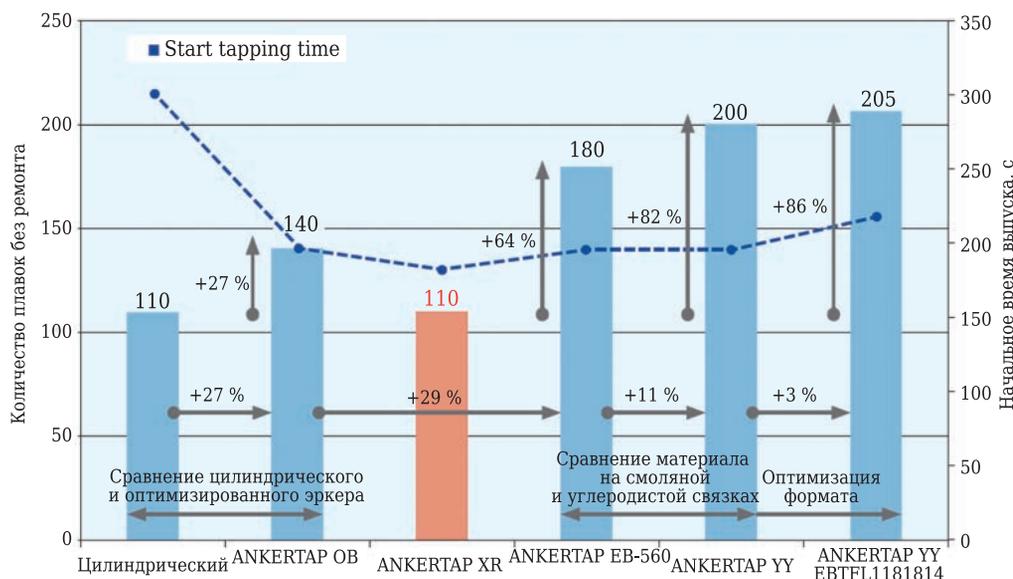


Рис. 7. Повышение производительности эркерной летки ДСП за счет изменения конструкции и применения новых эркерных блоков

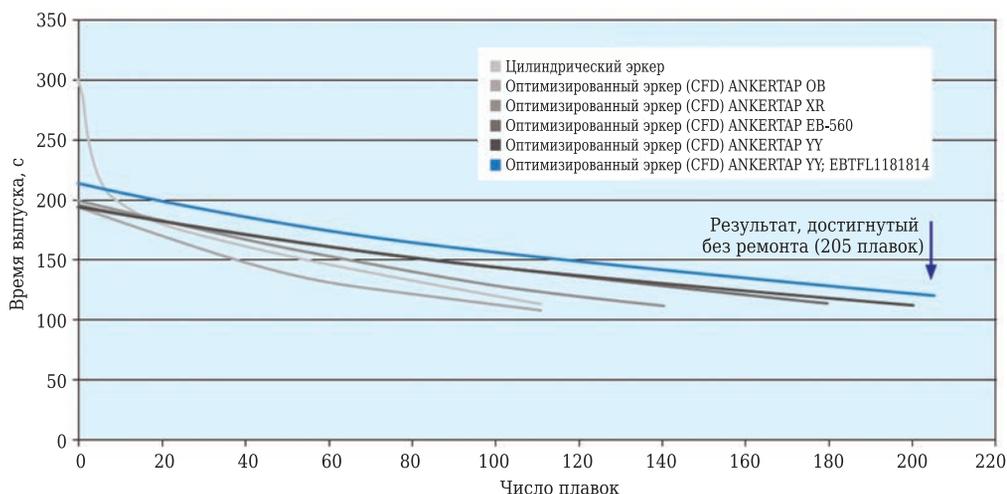


Рис. 8. Выпуск металла и CFD-оптимизированный эркер. ANKERTAP YY включает марку ANKERTAP Y93SX; EBTF1181814 обозначает уменьшенный выпускной диаметр эркера

Таким образом, за счет дополнительных модификаций, в том числе использования новой высококачественной марки огнеупора ANKERTAP Y93SX (на углеродистой связке с антиоксидантами и пропиткой особым полимером) и уменьшения выпускного диаметра эркера, общая достигнутая эффективность составила 86 %. Результаты, полученные при использовании CFD-эркерной летки на примере выпуска металла, показаны на рис. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В современных ДСП с эркерным донным выпуском важным фактором, влияющим на производительность и эксплуатационные расходы, является стойкость периклазоуглеродистой футеровки и эркера. Что касается футеровки, то для зон повышенного износа в ДСП было раз-

работано новое поколение периклазоуглеродистых огнеупоров на углеродистой связке со значительно сниженной открытой пористостью и устойчивостью к воздействию высоких температур. Новые марки огнеупоров на основе европейского магнезиального сырья отличаются превосходной устойчивостью к воздействию высоких температур и разъеданию шлаком за счет содержания в сырье крупных кристаллов периклаза и низкого содержания SiO₂.

С применением метода вычислительной гидродинамики (CFD) был разработан новый оптимизированный дизайн эркера. За счет новой геометрии сталевыпускного канала в сочетании с индивидуальным подбором эркерных и концевых блоков под конкретного заказчика в ходе испытаний на заводе заказчика стойкость эркера увеличилась от 110 до 205 плавков (+ 86 %).

Библиографический список

- [1] **Buchebner, G.**, Panthen, B., Pungersek, R. and Samm, V. Advanced BOF-Lining Solutions. Presented at UNITECR '07, Dresden, Germany, Sept., 18–21, 2007; pp. 300–303.
- [2] **Buchebner, G.**, Sampayo, L. and Samm, V. Development of Pitch Bonded Magnesite Carbon Bricks With Respect to Their Improved Environmental Compatibility. Presented at 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, Oct., 13–14, 2004; pp. 42–45.
- [3] **Perez, M.**, Granda, M., García, R., Moinelo, S., Menéndez, R. and Romero, E. Petroleum Derivatives as an Alternative to Coal-Tar Pitches. *Light Metals*. 2000; pp. 531–536.
- [4] **Pérez, M.**, Granda, M., García, R., Menéndez, R. and Romero, E. Preparation of Binder Pitches by Blending Coal-Tar and Petroleum Pitches. *Light Metals*. 2001; pp. 573–579.
- [5] **Pérez, M.**, Granda, M., Santamaría, R., Viña, J. and Menéndez, R. Formulation, Structure and Properties of Carbon Anodes From Coal Tar Pitch/Petroleum Pitch Blends. *Light Metals*. 2003; pp. 495–502.
- [6] **Rand, B.** and McEnaney, B. Carbon Binders From Polymeric Resins and Pitch. I. Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbons. *Br. Ceram. Trans. J.* 1985, 84; pp. 157–165.
- [7] **McEnaney, B.** and Rand, B. Carbon Binders From Polymeric Resins and Pitch. II. Structure and Properties of the Carbons. *Br. Ceram. Trans. J.* 1985, 84; pp. 193–198.
- [8] Buchebner, G., Neuböck, R., Eder, J. and Studnicka, J. Thermomechanical Design of Magnesiocarbon Bricks for Steel Ladles. Presented at 51st International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, Oct., 15–16, 2008; pp. 70–72.
- [9] **Gruber, D.** and Harmuth, H. Finite Element Investigation of the Crack Formation in the Slag Line of a Teeming Ladle. Presented at UNITECR'07, Dresden, Germany, Sept., 18–21, 2007; pp. 182–185.
- [10] **Gruber, D.**, Harmuth, H. and Buchebner, G. Influence of an Irreversible Expansion of a Teeming Ladle Lining on its Thermo-Mechanical Behaviour. Presented at 51st International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, Oct., 15–16, 2008; pp. 73–75.
- [11] **Manhart, C.**, Harmuth, H. and Buchebner, G. Elastic Moduli of Carbon Bonded Magnesite Refractories at Elevated Temperatures. Presented at UNITECR'03, Osaka, Japan, Oct., 19–22, 2003; pp. 228–290.
- [12] **Zettl, K.** and Hochegger, M. 2012. Case study: EBT-Taphole Lifetime Increased from 110 to More Than 200 Heats. RHI AG Internal Report, Vienna, Austria.
- [13] **Buchebner, G.**, Hanna, A. and Samm, V. Latest Developments in Magnesite-Carbon Bricks. 2012 AISTech Proceedings, Atlanta, USA, May 7–10, 2012; pp. 821–828.
- [14] **Jansen, H.** and Schemmel, T. Thermal Degradation of MgO–C-Bricks. Presented at UNITECR'09, Salvador de Bahia, Brazil, Oct., 13–16, 2009; pp. 180–184. ■

Получено 18.08.17

© Геральд Бухебнер, Ашраф Ханна,

Маркус Хохеггер, Карл-Михаэль Цеттль, 2017 г.

Пер. — **О. Н. Дегтярёва**

(РХИ Восток)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2018

Technologies · Innovations · Materials

10–13 апреля 2018 г.
г. Мюнхен, Германия



На выставке Ceramitec представлены:

- Сырье, материалы, добавки
- Оборудование для производства
- Штамповка, формовка и отливка, сушка
- Установки обжига и термической обработки
- Производство огнеупорных материалов
- Производство технической керамики
- Порошковая металлургия
- Технологии измерения и контроля качества
- Научные разработки и др.

<http://www.ceramitec.com>

В. В. Числавлев¹ (✉), к. т. н. С. В. Фейлер¹, к. т. н. Д. В. Бойков²,
Д. Т. Неунывахина¹

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

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

УДК 666.76:669.18:046.518

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ОГНЕУПОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ

Проведено физическое и математическое моделирование гидродинамических процессов в промежуточном ковше 4-ручьевого блюмовой МНЛЗ для условий ЕВРАЗ ЗСМК. Выполнена качественная оценка процессов перемешивания расплава с использованием физической модели промежуточного ковша. Дана количественная оценка эффективности рафинирования металла от неметаллических включений в промежуточном ковше при использовании моделей огнеупорных элементов различной конфигурации. Разработаны рекомендации по конструктивным параметрам полнопрофильных огнеупорных перегородок промежуточного ковша.

Ключевые слова: рафинирование стали, неметаллические включения, огнеупорные элементы, физическое моделирование, математическое моделирование, промежуточный ковш, непрерывная разливка стали.

Успех в реализации металлопродукции определяется не только ее соответствием государственным и международным стандартам, но и дополнительными требованиями, предъявляемыми заказчиками к качеству стали ответственного назначения, в частности к рельсовому металлу. В работах, выполненных специалистами ОАО ВНИИЖТ, ИМЕТ РАН и ОАО УИМ [1–5], отмечается, что эксплуатационная стойкость рельсов в пути значительно зависит от чистоты стали по неметаллическим включениям. Причиной образования контактно-усталостных дефектов, как правило, служат крупные оксидные и нитридные недеформируемые неметаллические включения [5]. Рафинирование расплава от неметаллических включений осуществляется в процессе внепечной обработки и непрерывной разливки стали. При этом эффективность мероприятий, реализуемых в процессе внепечной обработки, может быть повышена при обеспечении условий рафинирования стали в процессе непрерывной разливки [6].

В связи с тем, что промежуточный ковш является последней футерованной емкостью, в которой металл находится в жидком состоянии, в ковше целесообразно осуществлять рафинирование металла от докристаллизационных неме-

таллических включений. Условия рафинирования металла в промежуточном ковше во многом определяются гидродинамическими процессами, которые обуславливают распределение и динамику движения металлического расплава и неметаллических включений. Гидродинамические процессы, в свою очередь, определяются конфигурацией внутреннего объема промежуточного ковша, которую можно изменять, устанавливая специальные огнеупорные элементы с определенными геометрическими параметрами, оптимизированными под условия и параметры процесса непрерывной разливки стали.

Для оценки эффективности и совершенствования конфигурации внутреннего объема промежуточного ковша 4-ручьевого МНЛЗ электросталеплавильного цеха ЕВРАЗ ЗСМК разработан лабораторно-экспериментальный комплекс (рис. 1) [7], основным элементом которого является физическая модель промежуточного ковша, выполненная из прозрачного органического стекла в масштабе 1,0 : 2,5 с обеспечением подобия исследуемых процессов. В качестве моделирующей жидкости используется вода, поскольку кинематические вязкости воды при комнатной температуре и жидкой стали при температуре разливки близки. Визуализация потоков жидкости осуществляется введением в струю воды индикатора (красителя), в качестве которого используется водный раствор $KMnO_4$ концентрацией 3 г/л. Информацию о направлении и скорости движения потоков жидкости в различных зонах промежуточного ковша и о минимальной длительности пребывания моде-



В. В. Числавлев
E-mail: chisl.vv@yandex.ru

лирующей жидкости при различных технологических параметрах процесса разлива стали и конструкции промежуточного ковша получали путем обработки видеоматериала с показом кинограмм. Оценка степени гомогенизации жидкости, уточнение минимальной длительности пребывания моделирующей жидкости в промежуточном ковше и определение объема застойных зон осуществлялись кондуктометрическим методом. В качестве индикатора использовался раствор хлорида натрия. Электрическую проводимость и содержание NaCl в воде измеряли солемером PS202, датчики которого установлены в разливочных стаканах модели промежуточного ковша. При этом показания солемера непрерывно регистрировались.

Физические модели огнеупорных элементов были реализованы методом послойного моделирования (FDM) с помощью технологии 3D-печати (рис. 2), что позволило обеспечить точность геометрических параметров моделей. Гидродинамику металла исследовали при разливе стали со скоростью 0,7 м/мин с подачей металла в промежуточный ковш через защитную трубу и получении заготовки сечением 300×360 мм. Моделирование проводили при различных вариантах конструкции промежуточного ковша: 1 — без огнеупорных элементов (базовый вариант); 2 — с установкой струегасителей, различной высоты (рис. 2, а); А — 64 мм, Б — 96 мм, В — 128 мм; 3 — с установкой полнопрофильных перегородок с переливными отверстиями, направляющими поток моделирующей жидкости к поверхности под углом 30°, различных конфигураций (рис. 2, б):

А — диаметр всех отверстий 20 мм, Б — отверстия нижнего ряда диаметром 20 мм, верхнего — 32 мм, В — отверстия нижнего ряда диаметром 32 мм, верхнего — 40 мм.

Оценку эффективности конфигурации промежуточного ковша для рафинирования металлического расплава от неметаллических включений осуществляли при использовании метода

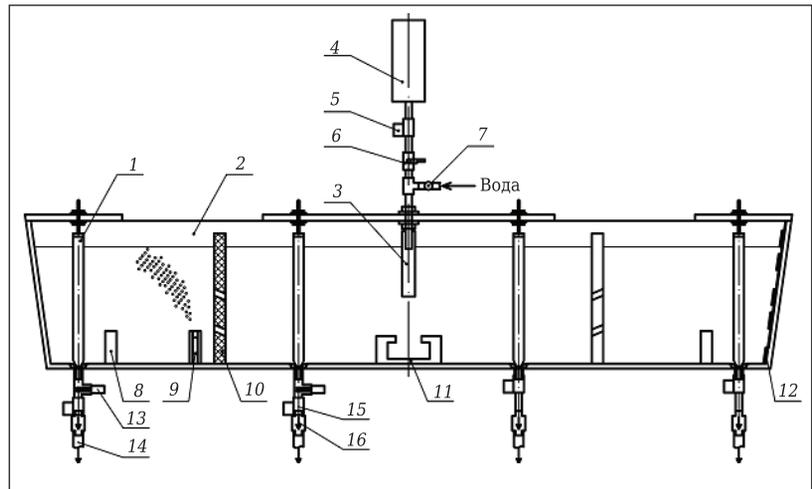


Рис. 1. Схема лабораторно-экспериментального комплекса для исследования гидродинамических процессов в промежуточном ковше: 1 — стопор; 2 — модель промежуточного ковша; 3 — труба подвода моделирующей жидкости; 4 — резервуар для красителя (солевого раствора); 5 — электромагнитный клапан (нормально закрытый) для подачи красителя; 6 — кран; 7 — вентиль, регулирующий расход моделирующей жидкости; 8–11 — модели рафинирующих устройств; 12 — датчики уровня моделирующей жидкости; 13 — датчики солемера; 14 — линии отвода моделирующей жидкости; 15 — электромагнитный клапан (нормально открытый) для отвода моделирующей жидкости; 16 — расходомеры

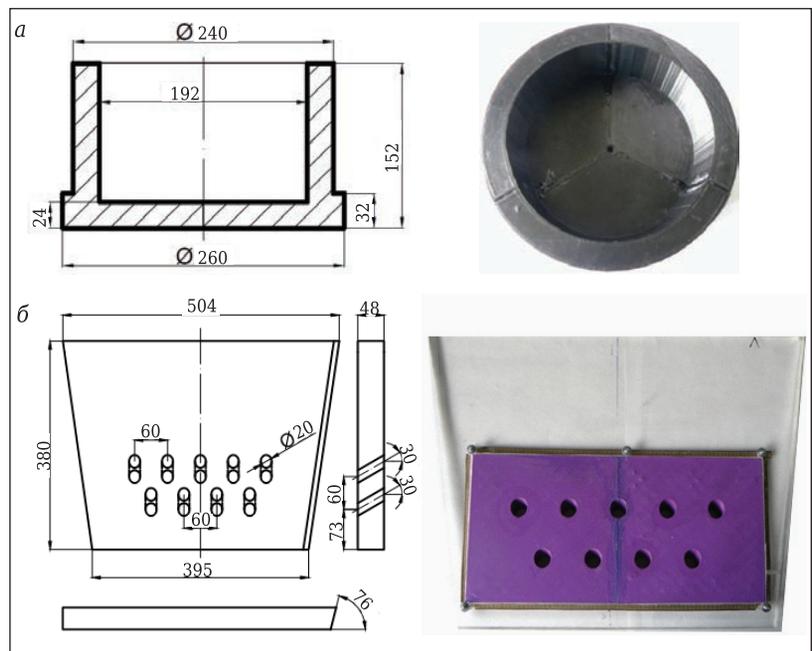


Рис. 2. Модели огнеупорных элементов промежуточного ковша: а — струегаситель; б — полнопрофильные перегородки

исследования распределения времени пребывания жидкости в агрегате (RTD). Для определения скорости потоков металлического расплава в объеме промежуточного ковша использовали методы вычислительной гидродинамики на разработанной математической модели [8, 9], при этом в качестве индикатора использовали жидкость с физическими характеристиками, анало-

гичными жидкой стали. По условиям моделирования введение индикатора осуществлялось в течение 5 с, затем непрерывно поступал поток жидкой стали. Установлено, что при базовом варианте конструкции промежуточного ковша

время достижения центрального и периферийного разливочных стаканов составляет 4 и 33 с соответственно (рис. 3). Достижение потока центральных разливочных стаканов осуществляется за короткий временной интервал, образуя

при этом «короткие» пути, что в промышленных условиях приводит к попаданию докристаллизационных неметаллических включений, транспортируемых потоком металла, в кристаллизатор и далее в непрерывнолитую заготовку.

Дальнейшие исследования гидродинамики металла в промежуточном ковше проводили с использованием струегасителей и полнопрофильных перегородок различной конфигурации. Результаты исследований в характерные моменты времени (достижение разливочных стаканов) показаны на рис. 4. При попадании моделирующей жидкости в объем струегасителя происходит подавление части энергии струи за счет циркуляции (см. рис. 4, 5), после чего поток направляется к поверхности, отражается и поступает к разливочным стаканам (см. рис. 4, а). В результате циркуляции в ограниченном объеме скорость гидропотоков в объеме промежуточного ковша уменьшается. При таком режиме течения наблюдаются уменьшение области с активными завихрениями, снижение турбулентности и, как следствие, увеличение минимальной длительности пребывания металла в промежуточном ковше.

При установке полнопрофильных перегородок происходит разделение промежуточного ковша на три камеры (одну приемную и две разливочные). В приемной камере происходит активная циркуляция моделирующей жидкости, через переливные отверстия поток поступает в разливочные камеры (см. рис. 4, б). Струи, проходящие через отверстия в перегородках, направляются к поверхности и достигают ее в зоне центральной части разливочной камеры между стопорами. При достижении поверхности происходит условное разделение основного потока на

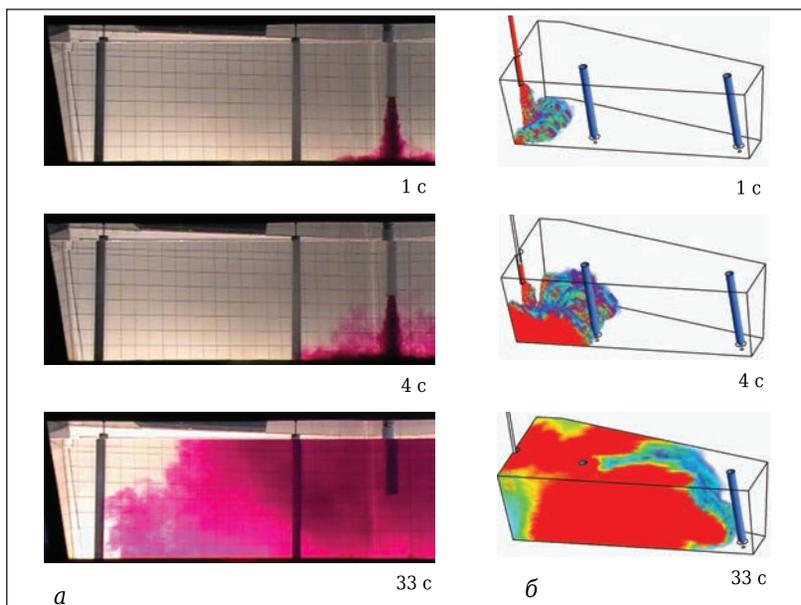


Рис. 3. Гидродинамическая картина в промежуточном ковше базовой конструкции, полученная методами физического (а) и математического моделирования (б)

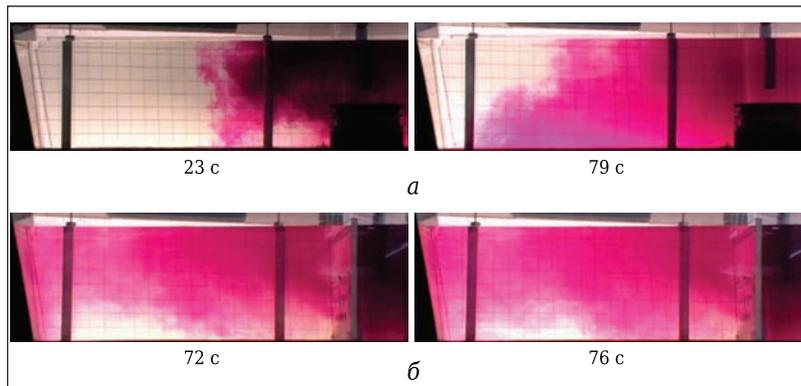


Рис. 4. Гидродинамическая картина в промежуточном ковше: а — с использованием струегасителя; б — с использованием полнопрофильных перегородок

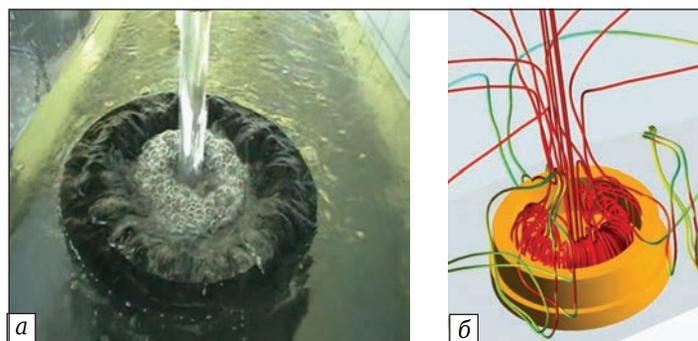


Рис. 5. Гидродинамические процессы в объеме струегасителя при физическом (а) и математическом (б) моделировании

две части. Одна часть движется вдоль поверхности и, доходя до торцевых стенок, устремляется к периферийным разливочным стаканам и далее движется с меньшей скоростью в придонных слоях вблизи задних стенок к центральным разливочным стаканам. Другая часть, отраженная от поверхности основного потока, направляется к центральному разливочному стакану.

На рис. 6 показано время достижения порцией модельной жидкости центральных и периферийных разливочных стаканов для исследуемых вариантов. Видно, что при использовании моделей полнопрофильных перегородок с отверстиями нижнего ряда диаметром 20 мм и верхнего ряда диаметром 32 мм (вариант 3В) время достижения центральных и периферийных разливочных стаканов различается на 4 с, что свидетельствует об активной циркуляции моделирующей жидкости, ее гомогенизации и отсутствии «коротких» путей.

Анализ результатов моделирования, полученных кондуктометрическим методом, позволяет сделать вывод о том, что объем застойных зон в промежуточном ковше базового варианта 1 конструкции составляет около 28 % (рис. 7), а наличие «короткого» пути к центральным разливочным стаканам не позволяет в полной мере обеспечить гомогенизацию металлического расплава по химическому составу и температуре, а также рафинирование металлического расплава от неметаллических включений; требуется применение дополнительных огнеупорных элементов для организации движения потоков металла, увеличения минимального времени пребывания порции металла в промежуточном ковше и создания зон активной циркуляции расплава, уменьшения объема застойных зон.

Использование струегасителя позволяет значительно увеличить время пребывания порции моделирующей жидкости в объеме модели промежуточного ковша до 23 и 79 с для центральных и периферийных ручьев соответственно (см. рис. 4, а и б). При этом увеличение высоты модели струегасителя до 128 мм способствует уменьшению объема застойных зон до 25 % (см. рис. 7). Однако эффективность применения струегасителя имеет кратковременный характер: поток расплава, отражаясь от поверхности, ниспадает; образуются придонные потоки.

По результатам моделирования установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании полнопрофильных перегородок с двумя рядами отверстий — диаметром 20 мм для нижнего ряда и 32 мм для верхнего. В этом случае моделирующая жидкость направляется к поверхности, создавая замкнутый контур циркуляции, охватывающий практически весь объем промежуточного ковша (см. рис. 4, б). Кроме того, при использовании перегородок время достижения потоком моделирующей жидко-



Рис. 6. Минимальное время достижения потока моделирующей жидкости центральных (□) и периферийных (■) разливочных стаканов при использовании различных моделей огнеупорных элементов

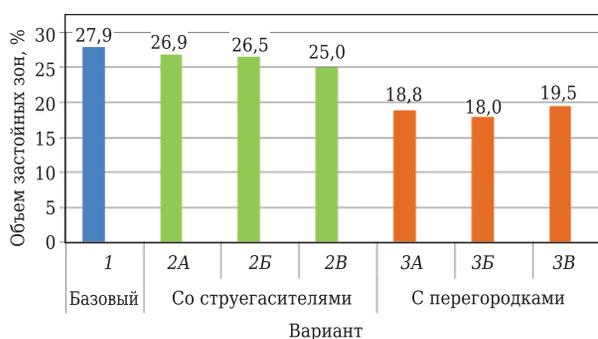


Рис. 7. Объем застойных зон в промежуточном ковше

сти центральных и периферийных разливочных стаканов максимально и составляет 72 и 76 с соответственно (см. рис. 4, б и 6), что подтверждается анализом данных, полученных кондуктометрическим методом (рис. 8). В промышленных условиях такое распределение потоков будет способствовать удалению неметаллических включений путем их коагуляции и дальнейшей ассимиляции покровным рафинировочным шлаком. При этом объем застойных зон составляет менее 18 % (см. рис. 7).

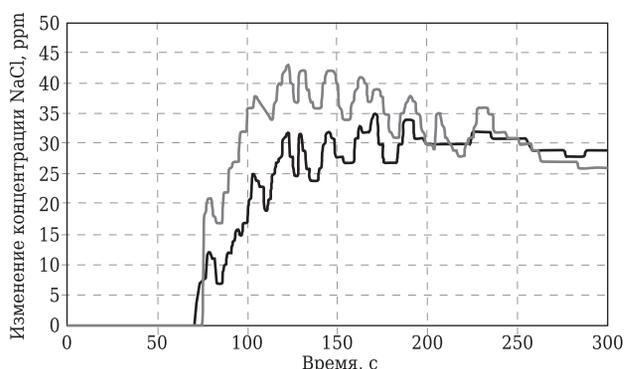


Рис. 8. Изменение концентрации NaCl по ходу процесса при использовании в промежуточном ковше полнопрофильных перегородок (вариант Б): — — центральный ручей; — — периферийный ручей

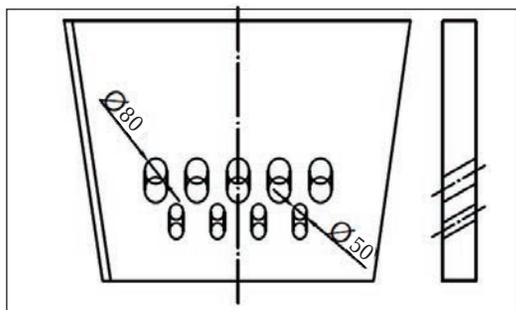


Рис. 9. Геометрические параметры полнопрофильной перегородки для промежуточного ковша МНЛЗ-1 ЕВРАЗ ЗСМК

Библиографический список

1. **Григорович, К. В.** Применение фракционного газового анализа для оценки эксплуатационных свойств рельсовой стали / Повышение качества и эксплуатационной стойкости рельсовой продукции : сб. докладов / К. В. Григорович, А. М. Арсенкин, С. С. Шибяев. — М. : Интекст, 2005. — 168 с.
2. **Дерябин, А. А.** Исследование эффективности процессов раскисления, модифицирования и микролегирования рельсовой стали / А. А. Дерябин, А. В. Добужская // Сталь. — 2000. — № 11. — С. 38–43.
3. **Дерябин, А. А.** Повышение требований к качеству железнодорожных рельсов в новом национальном стандарте / А. А. Дерябин, В. А. Рабовский, Е. А. Шур // Сталь. — 2000. — № 11. — С. 82–85.
4. **Линчевский, Б. В.** Влияние раскисления кордовой стали на природу оксидных неметаллических включений / Б. В. Линчевский, С. Н. Варпнатрикова, В. Я. Дашевский [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2002. — № 5. — С. 14–18.
5. **Добужская, А. Б.** Исследование неметаллических включений в рельсах и очагах контактно-усталостных дефектов / Неметаллические включения в рельсовой стали : сб. науч. тр. / А. Б. Добужская, А. А. Дерябин, В. И. Сырейщикова. — Екатеринбург : ГНЦ РФ ОАО «УИМ», 2005. — 152 с.
6. **Казаков, А. А.** Управление процессами образования неметаллических включений при производстве конвер-

Таким образом, для обеспечения рафинирования металлического расплава от неметаллических включений и гомогенизации расплава по химическому составу и температуре рекомендуется оснастить промежуточный ковш МНЛЗ двумя перегородками (рис. 9), установленными на расстоянии 360 мм от оси защитной трубы.

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

- терной стали / А. А. Казаков, П. В. Ковалев, С. В. Рябошук [и др.] // Черные металлы. — 2014. — № 4. — С. 43–48.
7. **Числавлев, В. В.** Лабораторно-экспериментальный комплекс для изучения процессов гидродинамики при непрерывной разливке стали / В. В. Числавлев, С. В. Фейлер // Современные вопросы теории и практики обучения в вузе : сб. науч. тр. — 2015. — Вып. 18. — С. 60–72.
8. **Числавлев, В. В.** Моделирование процессов гидродинамики при непрерывной разливке стали / В. В. Числавлев, С. В. Глушков ; науч. рук. С. В. Фейлер // Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения : тр. Всероссийской науч. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 1–3 июня 2016 г. — Новокузнецк : СибГИУ, 2016. — Вып. 20. Ч. 3 : Естественные и технические науки. — С. 175–178.
9. **Протопопов, Е. В.** Разработка математической модели гидродинамики металлического расплава в промежуточном ковше четырехручьевого машины непрерывного литья заготовок / Е. В. Протопопов, В. В. Числавлев [и др.] // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии : сб. науч. тр. — М. — Новокузнецк : СибГИУ, 2015. — Вып. 34. — С. 24–29. ■

Получено 19.07.17

© В. В. Числавлев, С. В. Фейлер, Д. В. Бойков, Д. Т. Неунывахина, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**2-я Глобальная конференция и выставка Cemprocess
Оптимизация в цементной промышленности**

global PROCESS OPTIMISATION
IN CEMENT MANUFACTURE
cemprocess
CONFERENCE & EXHIBITION

23–24 мая 2018 г.

Лондон, Великобритания



www.globalcement.com

В настоящее время популярным способом повышения эффективности производственной деятельности стало направление, называемое «бережливым производством». Работники обычно привыкают к существующему положению в производстве и не очень заинтересованы в его изменении и совершенствовании. Создание специального отдела «бережливого производства» позволило свежим взглядом взглянуть на ситуацию, вскрыть «узкие места» и поставить перед технологами конкретные задачи, успешное решение которых привело к повышению производительности при минимальном увеличении затрат. В серии из трех статей будут изложены основные положения «бережливого производства» и его успешное применение для оптимизации выпуска мелких серий изделий из стеклокерамики в АО «Обнинское НПО «Технология» имени А. Г. Ромашина».

Д. т. н. **Д. В. Харитонов**^{1,2}, д. х. н. **А. В. Беляков**² (✉), **Д. А. Анашкин**^{1,2}

¹ АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» имени А. Г. Ромашина», г. Обнинск Калужской обл., Россия

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

УДК 666.266.6.001.8

ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТОВ «БЕРЕЖЛИВОГО ПРОИЗВОДСТВА» ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ВЫПУСКА МЕЛКИХ СЕРИЙ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ.

1. Общие сведения о принципах «бережливого производства»

Представлен краткий анализ развития философии производственных систем, выявлены их основные сильные и слабые стороны. Обоснован выбор «бережливого производства» как метода для оптимизации производства мелких серий изделий из стеклокерамики. Показана перспектива использования инструментов и принципов «бережливого производства» для повышения производительности путем борьбы с потерями.

Ключевые слова: «бережливое производство», изделия из стеклокерамики, производительность, управление, производственная система, научный менеджмент.

Появление промышленности позволило человечеству совершить технологический рывок и повысить благосостояние тех стран, в которых она развивалась. Но ее дальнейшее развитие и возникновение конкуренции поставили новые задачи для руководства и управляющего персонала. Стало понятно, что недостаточно просто произвести продукцию. Нужно было произвести ее по минимально доступной цене, желателен максимально быстро и качественно. Для этого нужно было развивать производство, но жесткая конкуренция снижала доходность и ограничивала количество ресурсов, которые можно было тратить на развитие производства и, соответственно, на покупку и/или разработку новых технологий, модернизацию и/или закупку нового оборудования и расширение производства. Старая модель управления и философия организации производства перестали удовлетворять новым вызовам.

Уже в конце XIX века в США возникло новое общество инженеров-механиков (ASME) [1]. Это и поныне существующее общество позволило пересмотреть роль и задачи управленцев, инженеров и технологов, уменьшить разрыв между техническими и административными специалистами. Как следствие, это привело к резкому росту производительности, снижению стоимости и повышению качества выпускаемой продукции. Возникло новое движение — «научный менеджмент» [2]. Изменение философии позволило эффективнее и быстрее находить и устранять «узкие места» в производстве, выбирать наилучшие пути модернизации и ускорять развитие технологий. Но научный менеджмент унаследовал и ряд слабостей, которые до появления более эффективной модели не воспринимались как недостатки. Главными из них были: нацеленность на массовое производство, стремление максимизировать прибыль, восприятие рабочих как механизмов, их узкая специализация и минимальное вовлечение в вопросы улучшения производства. Все это резко снижало интеллектуальный потенциал компании и ставило ее в сильную зависимость от способностей инженерно-технических работников и руководства [3].



А. В. Беляков

E-mail: av_bel@bk.ru

Все эти недостатки были замечены многими исследователями, и уже в 1914 г. в газете «Путь правды» вышла статья В. И. Ленина «Система Тейлора — порабощение человека машиной» [4]. В 1920-х годах в СССР начала зарождаться новая философия организации производства — научная организация труда (НОТ). За основу был взят положительный опыт, наработанный в рамках научного менеджмента. Основной акцент сместился на развитие рабочего и вовлечение его в совершенствование операций, оборудования и технологий через систему подачи рационализаторских предложений, организации кружков и ячеек [5]. Это привело к созданию в 1955 г. Научно-исследовательского института труда (НИИ труда Госкомтруда СССР) [6]. Но создание такой крупной структуры, направленной на развитие философии снижения затрат, в том числе и на управленческие решения, привело к излишней бюрократизации самого процесса и, как следствие, к длительным срокам внедрения новых изменений и снижению их общего количества, что в значительной степени нивелировало все преимущества новой философии [7].

Следующим центром развития производственных систем стала Япония. Послевоенные разрушения, потеря колоний, сильная убыль квалифицированных специалистов и общее снижение покупательной способности населения — все это ударило по промышленности. В сложившихся условиях нужно было искать новые точки роста и пути развития. И японцы начали изучать лучший международный опыт США и СССР [8, 9].

Все это в конечном итоге привело к зарождению новой философии создания производственной системы, которую в России сейчас называют «бережливым производством» [10]. «Бережливое производство» включило все лучшее, что было создано в рамках НОТ и научного менеджмента [11]. Дополнительно были разработаны принципы и инструменты, позволившие нивелировать ряд негативных особенностей производства в Японии и культурных особенности японских рабочих и усилить их сильные стороны [12, 13]. Но, как в любой философии, у японского «бережливого производства» есть своя слабость — ориентирование не на результат, а на процесс, что существенно удлиняет преобразование производственной системы, снижая коммерческую привлекательность проводимых изменений [8].

Организация эффективной производственной системы и системы управления является важнейшим элементом стратегического планирования любого наукоемкого производства. Принято считать, что организовать производственную систему можно только путем внедрения новой технологической цепочки или ее модернизации, однако появились более эффективные комплексные подходы. Ранее [14] было показано, что увеличения производительности эффективнее добиться за счет одновременного развития трех направле-

ний: модернизации технологического процесса, организации эффективной системы управления в подразделении (в нашем случае на производстве) и применения новых эффективных производственных систем («бережливое производство»).

В рамках настоящей работы авторы не будут подробно останавливаться на повторении известных истин, что такое «бережливое производство» и чем оно полезно для развития экономики. По этой теме имеется огромное количество публикаций [8–10, 13, 15–21], но у большинства из них есть существенный изъян, который в свое время отметил Сигео Синго*¹ [15]. Они зачастую подробно и детально рассказывают, где и как был успешно применен такой подход, приводят интересные и красивые примеры, но не говорят, как внедрять и создавать собственную производственную систему и какие «подводные камни» при этом появятся.

Для настоящей работы интерес представляет только ряд инструментов из арсенала «бережливого производства», которые перспективны для конкретного устоявшегося мелкосерийного производства. Чтобы эффективно использовать отдельные инструменты, нужно понимать их место в общей системе и уметь их интегрировать и внедрять [15], а не допускать ситуацию, когда руководство начинает внедрять «бережливое производство» без учета особенностей конкретного производства, следуя только написанному в книгах [23]. У «бережливого производства» много преимуществ и достоинств [24], но есть два существенных недостатка: отсутствие готовых шаблонных решений [25] и длительность внедрения [16]. А когда речь заходит о внедрении «бережливого производства» на предприятиях ОПК, эти недостатки усиливаются из-за специфики работы подобного рода производств [26]. Не всегда четко понятно, что нужно делать и с чего начинать работу по изменению производственной системы.

Тайити Оно*², когда у него спросили, чем он сейчас занимается, ответил: «Мы анализируем временной промежуток, начиная с момента, когда потребитель делает заказ, до получения оплаты. И мы сокращаем этот промежуток, избегая лишних затрат» [9]. Для этого в идеале нужно получить непрерывный равномерный поток единичных изделий, т. е. организовать производство таким образом, чтобы изделия обрабатывались по одному и в порядке их посту-

*¹ Сигео Синго — родился 8 января 1909 г. в г. Сага, Япония [20]. Считается автором метода SMED — быстрая переналадка [15]. Принял активное участие в создании и становлении метода «Пока-Ёка» — защита от ошибок [22].

*² Тайити Оно — родился в г. Дайрен (Далянь, Дальний, Порт-Артур) в Маньчжурии, 29 февраля 1912 г. Автор метода «точно в срок» и системы «Канбан» [9]. Считается одним из величайших гуру бережливого производства. В 1950-х годах активно участвовал в создании системы Toyota Production System (TPS) которая легла в основу бережливого производства [27].

пления с постоянной периодичностью [9]. Таким образом, нужно стремиться, чтобы время цикла, т. е. время, необходимое для выполнения операции или действия, включающие действия по созданию ценности для потребителя, было меньше времени такта — расчетного времени, требуемого для производства одного изделия, заказанного потребителем, которое определяется как деление общего времени производства на число единиц произведенной продукции [23].

Для решения этих задач нужно преодолеть огромное количество проблем, начиная с ограничения, связанного с инерцией мышления, и заканчивая изменениями в технологических процессах. Все это требует постоянного нахождения и устранения проблем [17]. Основными препятствиями, которые мешают получению равномерного потока единичных изделий, являются критические дефекты (в том числе скрытые), состояние и качество оборудования и оснастки, стабильность технологических процессов, которая требует высококвалифицированных и мотивированных работников. Мелкосерийное производство керамических изделий представляет наиболее яркий пример, где данные проблемы наиболее существенно влияют на производительность.

В технологии керамики, как и в большинстве других многостадийных технологий, предшествующие стадии (предыстория) оказывают существенное и чаще всего определяющее влияние на последующие стадии и конечный продукт. Изменение структуры материала на технологических переделах (стадиях) играет роль управляющих воздействий, влияющих на эволюцию его структуры вплоть до готового изделия [28–30]. В применяемой в данном случае технологии керамики это начинается от получения из исходного сырья (в нашем случае стекла) формовочной массы (шликера), далее это формование заготовки (полуфабриката) методом отливки в пористую гипсовую форму, набор массы у стенки формы, сушка в форме, извлечение заготовки из формы, ее сушка вне формы, обжиг в печи, механическая размерная обработка. Дефекты являются элементами структуры керамики и входят в описание ее структуры [28–30]. Отнесение элементов структуры к дефектам вызвано условиями эксплуатации керамического изделия. При

этом дефекты существенно ухудшают эксплуатационные свойства и часто делают нецелесообразным или невозможным применение изделия.

Такой подход позволяет понять, что дефекты, обнаруживаемые в готовом изделии или в заготовках, могут закладываться на предыдущих стадиях. В изготовлении керамики с использованием метода шликерного литья в гипсовые формы свойства получаемой заготовки (отливки) и конечного изделия зависят от состояния помольного оборудования для изготовления порошка, распределения частиц порошка по размерам, свойств шликера, гипсовой формы, качества формирующей оснастки и условий проведения физико-химических процессов, сопровождающих технологические стадии.

Свойства формовочной массы (шликера) зависят от химико-минерального состава твердой фазы, распределения по размерам частиц измельченного порошка, соотношения вода : твердая фаза, состава и количества добавок электролитов. Гипсовые формы должны равномерно и достаточно быстро впитывать воду из шликера при наборе массы и способствовать удалению воды при сушке в форме. При этом получаемая заготовка должна быть максимально однородной по своей структуре и не содержать неравноплотных областей (областей локальных уплотнений [31]), областей, находящихся под действием сжимающих и растягивающих механических напряжений, пор, трещин, разнотолщинности. Условия проведения физико-химических процессов в значительной мере зависят от степени их неравновесности [30]. Чем выше степень неравновесности, тем обычно больше вероятность образования локальных уплотнений, пор и трещин.

Современные подходы с позиций «бережливого производства» облегчают поиск «узких мест» производства и позволяют обратить внимание технологов на стадии технологии, которые вносят наиболее значительный вклад в появление брака.

Во второй статье серии будет рассмотрен пример реализации описанной выше философии «бережливого производства» в случае конкретного устоявшегося наукоемкого мелкосерийного производства керамических изделий.

(Продолжение следует)

Библиографический список

1. ASME [Электронный ресурс] — Режим доступа: http://faculty.uml.edu/pavitabile/22.302/web_download/ASME_Into_to_Codes_and_Standards_1028.pdf. — свободный. — Загл. с экрана (21.08.2017).
2. **Зарецкий, А. Д.** Менеджмент : учебник / А. Д. Зарецкий, Т. Е. Иванова. — М. : КНОРУС, 2016. — 268 с.
3. **Шелдрейк, Дж.** Теория менеджмента: от тейлоризма до японизации / Дж. Шелдрейк. — СПб. : Питер, 2001. — 352 с.
Sheldrake, J. Management theory: From Taylorism to Japanization / J. Sheldrake. — London : International Thomson Business Press, 1996. — 225 p.
4. **Ленин, В. И.** «Система Тейлора — порабощение человека машиной» / В. И. Ленин // Газета «Путь правды». — 1914. — 13 марта.

5. **Гасникова, С. Ю.** Научная организация труда: история и современность / С. Ю. Гасникова // Культура, наука, образование: проблемы и перспективы : сб. науч. работ, 2015. — С. 90–93.
6. Вестник научно-исследовательского института труда и социального страхования [Электронный ресурс] Электрон. дан. — М. : ФГУП «Научно-исследовательский институт труда и социального страхования» Минздравсоцразвития РФ, 2010. — Режим доступа: <http://profrisk.ru/wp-content/uploads/2016/05/%D1%8E%D0%B1%D0%B8%D0%BB%D0%B5%D0%B9%D0%BD%D1%8B%D0%B9%D0%B2%D0%B5%D1%81%D1%82%D0%BD%D0%B8%D0%BA.pdf>, свободный. — Загл. с экрана (21.08.2017).
7. **Михайлова, С. Ю.** Проблемы и тенденции развития технического творчества молодых рабочих республик

- Волго-Вятского региона в 1955–1985 гг. / С. Ю. Михайлова // Вестник ЧГУ. — 2005. — № 3. — С. 49–58.
8. **Лайкер, Дж.** Дао Toyota : 14 принципов менеджмента ведущей компании мира / Дж. Лайкер ; пер. с англ. Т. Гутман. — 7-е изд. — М. : Альпина Паблишерз, 2012. — 398 с.
- Liker, J. K.** The Toyota way / J. K. Liker. — New York : McGraw-Hill, 2004. — 330 p.
9. **Оно, Т.** Производственная система Тойоты. Уходя от массового производства / Т. Оно, В. Е. Болтрукевич ; под ред. В. Е. Болтрукевича. — М. : Институт комплексных стратегических исследований, 2012. — 208 с.
- Ohno, T.** The Toyota production system: beyond large-scale production / T. Ohno. — Portland, Oregon : Productivity Press, 1988. — 143 p.
10. **Левинсон, У.** Бережливое производство: синергетический подход к сокращению потерь / У. Левинсон, Р. Рерик ; пер. с англ. А. Л. Раскина. — М. : Стандарты и качество, 2007. — 272 с.
- Levinson, W. A.** Lean enterprise: a synergistic approach to minimizing waste / W. A. Levinson, R. A. Rerick. — Milwaukee : ASQ Quality Press, 2002. — 236 p.
11. **Давыдова, Н. С.** Бережливое производство : монография / Н. С. Давыдова. — Ижевск : Изд-во Института экономики и управления, ГОУ ВПО «УдГУ», 2012. — 138 с.
12. **Иванова, Т. Б.** Корпоративная культура и эффективность предприятия : монография / Т. Б. Иванова, Е. А. Журавлёва. — М. : РУДН, 2011. — 152 с.
13. **Лайкер, Дж.** Корпоративная культура Toyota: уроки для других компаний / Дж. Лайкер, М. Хосеус ; сокр. пер. с англ. М. Самсонова. — М. : Альпина Паблишерз, 2011. — 354 с.
- Liker, J. K.** Toyota culture: the heart and soul of the Toyota way / J. K. Liker, M. Hoseus. — New York : McGraw-Hill, 2008. — 288 p.
14. **Харитонов, Д. В.** Инструменты повышения производительности мелкосерийного наукоемкого производства предприятия научно-производственного типа / Д. В. Харитонов, В. И. Шугар, К. В. Грошев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 10. — С. 32–39.
15. **Синго, С.** Изучение производственной системы Тойоты / С. Синго. — М. : Институт комплексных стратегических исследований, 2010. — 312 с.
- Shingo, S.** Study of the Toyota production system: from an industrial engineering viewpoint (produce what is needed, when it's needed) / S. Shingo ; translated by Andrew P. Dillon. — 1st Edition. — Portland : Productivity, Inc., 1989. — 306 p.
16. **Солунина Т. И.** Проблемы внедрения технологии бережливого производства на малых и средних предприятиях России / Т. И. Солунина, О. В. Баленко // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: Экономические науки. — 2012. — № 1. — С. 180–185.
17. **Имаи, М.** Кайдзен: ключ к успеху японских компаний / М. Имаи. — М. : Альпина Бизнес Букс, 2007. — 274 с.
- Imai, M.** Kaizen: the key to Japan's competitive success / M. Imai. — New York : McGraw-Hill, 1986. — 260 p.
18. **Спир, С.** Догнать зайца. Как лидеры рынка выигрывают в конкурентной борьбе и как великие компании могут их настичь / С. Спир, В. Е. Болтрукевич ; под ред. В. Е. Болтрукевича. — М. : Институт комплексных стратегических исследований, 2012. — 296 с.
- Spear, J.** Chasing the rabbit: how market leaders outdistance the competition and how great companies can catch up and win / J. Spear. — New York : McGraw-Hill, 2008. — 432 p.
19. **Исикава, К.** Японские методы управления качеством / К. Исикава. — М. : Экономика, 1988. — 199 с.
- Ishikawa, K.** What is total quality control? The Japanese way / K. Ishikawa. — New York : Prentice Hall, 1985. — 215 p.
20. **Синго, С.** Быстрая переналадка: революционная технология оптимизации производства / С. Синго. — М. : Альпина Бизнес Букс, 2006. — 338 с.
- Shigeo S.** A Revolution in manufacturing: the Smed system / S. Shigeo. — Portland, Oregon : Productivity Press, 1985. — 384 p.
21. **Детмер, У.** Производство с невероятной скоростью: улучшение финансовых результатов предприятия / У. Детмер, Э. Шрагенхайм. — М. : Альпина Паблишерз, 2009. — 330 с.
- Dettmer, H. W.** Manufacturing at warp speed: optimizing supply chain financial performance / H. W. Dettmer, E. Schragenheim. — Boca Raton : CRC Press, 2000. — 376 p.
22. **Рамперсад, Х. К.** Общее управление качеством: личностные и организационные изменения / Х. К. Рамперсад ; пер. с англ. Е. Пестерова. — М. : ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. — 248 с.
- Rampersad, H. K.** Managing total quality: enhancing personal and company value / H. K. Rampersad. — New Delhi : Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2005. — 307 p.
23. **Масааки, И.** Гемба кайдзен: путь к снижению затрат и повышению качества / И. Масааки. — М. : Альпина Бизнес Букс, 2005. — 177 с.
- Masaaki, I.** Gemba Kaizen: a commonsense, low-cost approach to management / I. Masaaki. — New York : McGraw-Hill, 1998. — 354 p.
24. Бережливое производство: синергетический подход к сокращению потерь ; под ред. В. В. Брагина. — М. : РИА «Стандарты и качество», 2007. — 272 с.
25. **Деминг, Э.** Выход из кризиса. Новая парадигма управления людьми, системами и процессами / Э. Деминг ; пер. с англ. Ю. Адлер, В. Шпер. — 3-е изд. — М. : Альпина Бизнес Букс, 2009. — 418 с.
- Deming, E. W.** Out of the crisis / E. W. Deming. — London : The MIT Press, 2000. — 522 p.
26. Lean или не Lean, вот в чем вопрос? Бережливое производство или «сосед по даче напевал»? [Электронный ресурс] — Режим доступа: <http://www.leaninfo.ru/2015/12/28/lean-ili-ne-lean-vot-v-chem-vopros-berezhlivoe-proizvodstvo-ili/>, свободный. — Загл. с экрана.
27. **Давыдова, Н.** Бережливое производство : монография / Н. Давыдова. — Ижевск : Изд-во ГОУ ВПО «УдГУ», 2012. — 138 с.
28. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в переделах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 1. — С. 56–61.
- Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 1. — P. 48–52.
29. **Беляков, А. В.** Эволюция структуры в переделах технологии керамики / А. В. Беляков, В. С. Бакунов // Новые огнеупоры. — 2006. — № 2. — С. 55–62.
- Belyakov, A. V.** Structural evolution in ceramic technology and processing / A. V. Belyakov, V. S. Bakunov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, Iss. 2. — P. 110–115.
30. **Беляков, А. В.** Синергетический и квазихимический подходы в технологии керамики / А. В. Беляков // Стекло и керамика. — 2003. — № 9. — С. 21–27.
- Belyakov, A. V.** Synergetic and quasicemical approaches in ceramic technology (A Review) / A. V. Belyakov // Glass and Ceramics. — 2003. — Vol. 60, № 9/10. — P. 274–279.
31. **Беляков, А. В.** Определение локальных уплотнений в прессовках / А. В. Беляков, А. С. Енько // Стекло и керамика. — 1999. — № 12. — С. 19–22.
- Belyakov, A. V.** Identification of local compactions in ceramics / A. V. Belyakov, A. S. Yen'ko // Glass and Ceramics. 2000. — Vol. 56, № 11/12. — P. 389–392. ■

Получено 28.08.17

© Д. В. Харитонов, А. В. Беляков, Д. А. Анашкин, 2017 г.

Д. т. н. И. В. Беляев, А. В. Степнов², А. В. Киреев¹ (✉), А. А. Павлов³

¹ ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых», г. Владимир, Россия

² Научно-производственное объединение «Магнетон», г. Владимир, Россия

³ ООО «Остек-СМТ», Москва, Россия

УДК 666.3:[621.793.7:533.9

ОГНЕУПОРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЧИСТЫХ ОКСИДОВ С ГЕТТЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Разработана технология изготовления огнеупорных изделий из чистых оксидов с геттерным титановым покрытием, предназначенных для плавки и разливки химически активных металлов и сплавов. Технология реализуется методом плазменного напыления. Получаемые изделия обеспечивают надежную защиту находящегося в них расплава от проникновения в него газов из атмосферы. Применение таких изделий резко повышает надежность процесса выращивания беспаразитных монокристаллов из магнитотвердых сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti и делает его нечувствительным к присутствию в инертной атмосфере камеры выращивания газообразных примесей азота, углерода, паров воды.

Ключевые слова: огнеупорные изделия, геттерное покрытие, плазменное напыление, газообразные примеси, монокристаллы.

ВВЕДЕНИЕ

Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) широко применяют в спецэлектрометаллургии. В настоящей работе для изготовления таких изделий использовали метод плазменного напыления чистых оксидов на металлическую мастер-модель [1–3]. В технологии производства монокристаллических постоянных магнитов изделия из чистых оксидов применяют в качестве огнеупорных форм (контейнеров) для выращивания монокристаллов [4, 5]. Материал формы не должен взаимодействовать с металлическим расплавом, поэтому форму изготавливают исключительно из чистых оксидов без участия связующих. Материалом огнеупорных форм для выращивания монокристаллов из магнитотвердых сплавов обычно является электрокорунд.

Для производства монокристаллических постоянных магнитов используют магнитотвердые сплавы системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti. Для этих сплавов наиболее вредными примесями являются углерод и азот. Содержание углерода в сплаве должно быть не более 0,05 %, азота не более 0,002 % (здесь и далее указаны мас. %) [4]. Одним из источников попадания этих примесей в сплав является атмосфера камеры выращивания моно-

кристаллов. Примеси попадают в расплав через пористые стенки огнеупорной формы. Для устранения попадания азота и углерода в кристаллизующийся расплав на внешнюю поверхность огнеупорной керамической формы предложено наносить геттерные вещества, способные поглощать эти примеси, связывая их в устойчивые химические соединения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов для изготовления огнеупорных изделий использовали электрокорунд белой марки 25А по ГОСТ Р 52381 в виде порошка со средним размером зерна 32 мкм, полностью находящегося в однофазном α -состоянии. Изделия изготавливали методом плазменного напыления этого порошка на вращающуюся стальную формообразующую оправку. Для этого использовали промышленную установку УПН-350, Россия, оснащенную плазмотроном с вращающимся анодом. Плазмообразующим газом являлся сжатый воздух [2, 3]. Схема напыления показана на рис. 1. Геттер наносили на внешнюю поверхность изделия также методом плазменного напыления. Материалом геттера являлся титан в виде проволоки диаметром 2 мм. Плазмообразующим газом при напылении геттера служил воздух или аргон технической чистоты. Толщину геттерного покрытия измеряли стандартным измерительным инструментом. Полученные таким образом корундовые изделия представляли собой формы с титановым геттерным покрытием, которые использовали для выращивания в них



А. В. Киреев

E-mail: ariant-tp@mail.ru

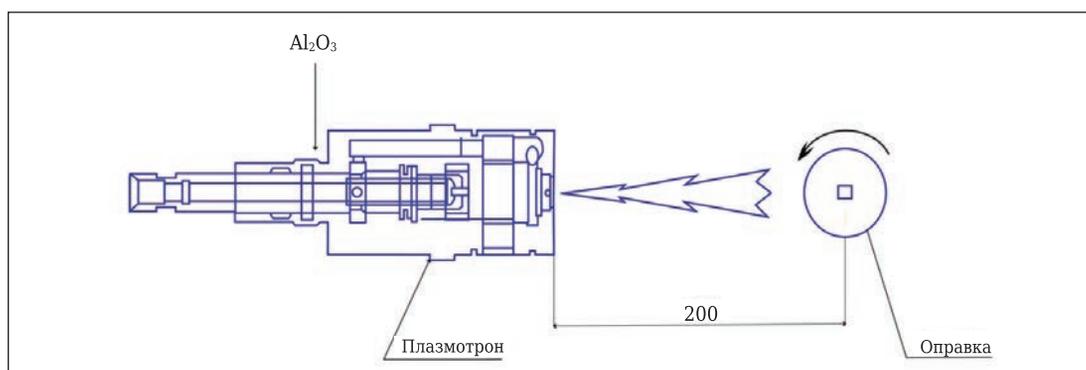


Рис. 1. Схема плазменного напыления

монокристаллов из сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti, применяемых для изготовления постоянных магнитов. Монокристаллы выращивали на установке «Кристаллизатор-203М», Россия, в атмосфере технического аргона по методу Бриджмена. Шихтовые заготовки для выращивания монокристаллов выплавляли предварительно.

Контроль фазового состава материалов формы и геттера проводили методом количественного фазового анализа при помощи рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» («Bruker AXS», Германия) и специальной программы обработки данных. Химический состав исследуемого сплава исследовали на безэталонном рентгенофлуоресцентном спектрометре «ARL Advant’X» («Thermo Scientific», США), содержание углерода и азота в сплаве — на анализаторе ELTRA CS-800, Германия, и LEKO TC-600, США, металлографический анализ проводили на растровом электронном микроскопе «Zeiss Supra 40VP» («Carl Zeiss Group», Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После прохождения через плазму фазовый состав корунда изменялся. Сразу после напыления состав материала формы имел следующий набор структурных модификаций Al₂O₃: α- (8,0±0,1) %, β- (28,7±0,3) % и γ-модификация (63,3±0,4) %. Сама форма представляла собой пористое изделие белого цвета. На рис. 2 показаны некоторые изделия сразу после напыления и растровое изо-

бражение имеющихся в изделиях пор. Изделия имеют высокую газопроницаемость. Остаточные и примесные газы из атмосферы камеры выращивания попадают через поры в расплав и затрудняют получение требуемой монокристаллической структуры.

При нанесении геттерного титанового покрытия на внешнюю поверхность плазменно напыленной корундовой формы газы (азот, углерод, кислород) уже не могут проникнуть в расплав через пористые стенки формы. Материал покрытия (титан) связывает их в устойчивые химические соединения (нитриды, карбиды, оксиды). Толщина титанового покрытия 20 мкм. Покрытие равномерно распределяется по внешней поверхности формы, закрывает имеющиеся в материале формы поры и плотно прилегает к поверхности формы без вспучивания и отслоений. Плазменно напыленные корундовые формы с геттерным титановым покрытием и его растровое изображение показаны на рис. 3. Из рис. 3 видно, что поверхность покрытия имеет шероховатости и мелкие частицы затвердевшего напыляемого материала в виде бесформенных или округлых образований. Если плазмообразующим газом был воздух, поверхность геттерного титанового покрытия имеет слабоокисленный вид. При использовании в качестве плазмообразующего газа аргона окисления титана при напылении практически не происходит.

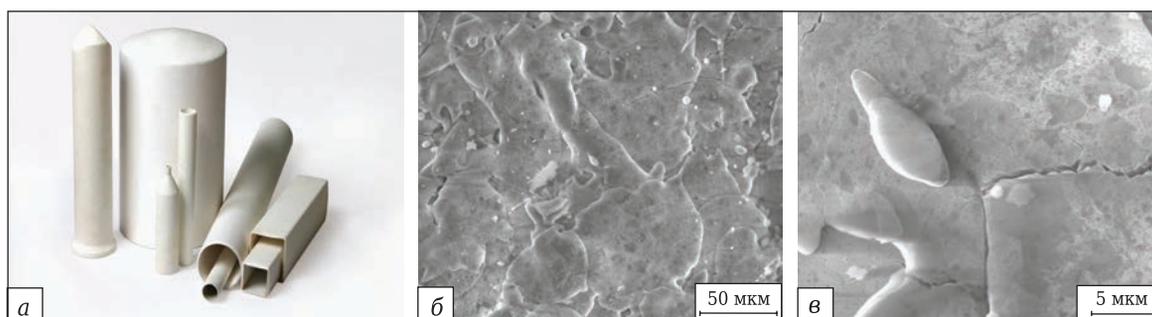


Рис. 2. Корундовые изделия, полученные плазменным напылением (а), и растровое изображение имеющихся в изделии пор: б — x500; в — x4000

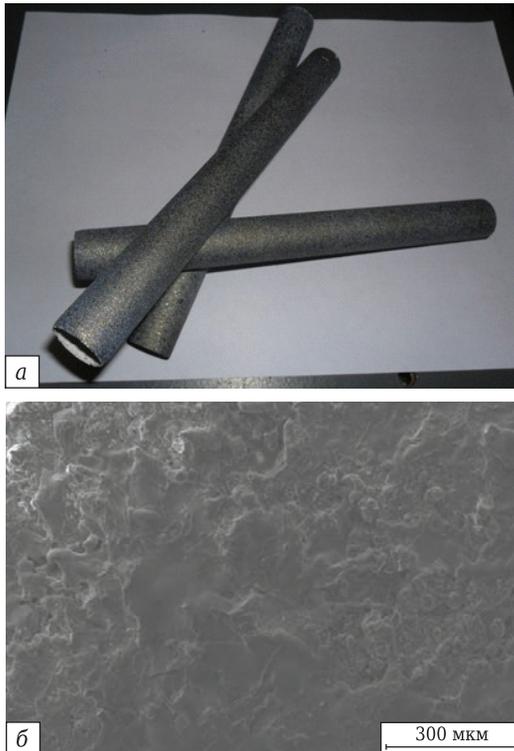


Рис. 3. Плазменно напыленные корундовые изделия с геттерным титановым покрытием (а) и растровое изображение этого покрытия при 100-кратном увеличении (б)

Исследования показали, что при использовании огнеупорных форм с титановым покрытием процесс выращивания становится нечувствительным к присутствию остаточного азота, газообразных соединений углерода и паров воды. Известно, что эти газы всегда содержатся в техническом аргоне. Содержание азота в сплаве после завершения процесса выращивания даже несколько снижалось по сравнению с тем, что было до выращивания. Так, магнитотвердый сплав ЮНДКТ5АА (Co 35,3 %, Ni 14,2 %, Cu 3,5 %, Al 7,2 %, Ti 5,4 %, Fe — остальное) до выращивания содержал 0,0019 % азота и 0,035 % углерода, а после завершения процесса выращивания 0,0018 % азота и 0,033 % углерода. На поверхности монокристалла, выращенного в огнеупорной корундовой форме с титановым покрытием, отсутствовали следы окисления. Само же геттерное титановое покрытие после завершения процесса выращивания монокристалла имело либо темный цвет (в присутствии газообразных соединений углерода), либо золотистый цвет (в присутствии преимущественно азота), либо голубовато-сиреневый цвет (в присутствии паров воды). Количественный фазовый анализ показал, что после завершения цикла выращивания монокристаллов материал титанового геттера содержал в значительном количестве оксиды, карбиды и нитриды титана (см. таблицу).

Технология изготовления огнеупорных керамических изделий из чистых оксидов (Al₂O₃,

Фазовый состав титанового покрытия огнеупорной корундовой формы до начала и после завершения процесса выращивания монокристалла в установке «Кристаллизатор 203М»

Состояние титанового покрытия	Содержание фазы, об. %		
	TiO ₂	TiC	TiN
До начала выращивания	11,8	—	1,3
После выращивания	16,5	13,8	1,8

TiO₂, ZrO₂) с геттерным титановым покрытием внедрена в производство в ООО «НПП «Центр плазменного напыления».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов с геттерным титановым покрытием могут быть изготовлены методом плазменного напыления. Использование таких изделий в технологии выращивания монокристаллов и в других металлургических процессах позволяет применять инертный газ технической чистоты без дополнительной очистки.

При выращивании монокристаллов магнитных сплавов системы Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti в огнеупорных формах с геттерным титановым покрытием дополнительного насыщения сплава углеродом и азотом не происходит. Огнеупорные керамические изделия из чистых оксидов с геттерным покрытием, полученные методом плазменного напыления, могут быть использованы в широкой номенклатуре изделий для спецэлектротехнологии, а также в химической промышленности.

Технология изготовления огнеупорных керамических изделий из чистых оксидов (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) с геттерным титановым покрытием внедрена в производство.

Библиографический список

1. **Матренин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск : ТПУ, 2004. — 75 с.
2. **Фролов, В. Я.** Техника и технологии нанесения покрытий / В. Я. Фролов, В. С. Клубничкин, Г. К. Петров, Б. А. Юшин. — СПб. : Изд-во политехн. ун-та, 2008. — 387 с.
3. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1978. — 376 с.
4. **Пикунов, М. В.** Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок / М. В. Пикунов, И. В. Беляев, Е. В. Сидоров. — Владимир : ВлГУ, 2002. — 214 с.
5. **Stepnov, A.** Phase composition and service properties of refractory ceramic mould for single crystal growing / A. Stepnov, A. Kutepov, I. Belyaev, N. Kolchugina // METAL 2012, 23–25.05.2012, Brno, Czech Republic, EU : Conf. METAL 2012. Proceedings, CD; ISBN 978-80-87294-29-1, 2012, Tanger Ltd. — 4 p. ■

Получено 29.06.17

© И. В. Беляев, А. В. Степнов, А. В. Куреев, А. А. Павлов, 2017 г.

ПАМЯТИ ВЯЧЕСЛАВА НИКОЛАЕВИЧА ЧЕРНЫШЕВА

(к 80-летию со дня рождения, 1937–2011 гг.)

Вячеслав Николаевич Чернышев, профессор, доктор технических наук — один из ведущих специалистов в области обработки металлов давлением в вакууме и инертных средах. Являясь учеником чл.-корр. АН СССР И. М. Павлова и проф. А. В. Крупина, В. Н. Чернышев провел фундаментальные исследования процессов деформации в вакууме и инертных средах, исследовал влияние среды на контактное взаимодействие металла и инструмента, разработал молекулярно-механическую модель трения с созданием расчетной методики и способа управления трением и предотвращения схватывания. Исследовал реологические характеристики тугоплавких металлов и сплавов, разработал принципы построения технологического процесса прокатки в контролируемой среде. Разработал технологии производства порошковых и композиционных материалов с новыми и специальными свойствами. Под его руководством созданы конструкции вакуумных прокатных станов, не имеющие аналогов в мировой практике, в том числе наиболее крупный стан 600. В последние годы жизни Вячеслав Николаевич работал над новыми проектами — получение изделий из синтетических твердых материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с деформацией в вакууме, разработка технологии производства слоистых композиционных материалов, экологическая безопасность металлургических производств. За комплекс работ по созданию и промышленному освоению новых материалов он удостоен Государственной премии СССР (1983 г.). Признанием вклада В. Н. Чернышева в развитие



нового направления на международном уровне явилось его награждение в 1988 г. Почетным дипломом Американского вакуумного общества.

После окончания Московского института стали и сплавов Вячеслав Николаевич начал свой трудовой путь на Ступинском металлургическом комбинате. Его последующая деятельность связана с металлургией, высшей школой, наукой. Более тридцати лет отданы Московскому институту стали и сплавов. В 1970–1971 гг. стажировался в США в Калифорнийском университете. С 1989 г. Вячеслав Николаевич являлся генеральным директором российско-американского научно-производственного совместного предприятия «Интермет Инжиниринг» (переименованного позднее в ООО «Интермет Инжиниринг»).

Помимо руководства предприятием В. Н. Чернышев выполнял большой объем работ, связанных с поддержкой науки и образования, развитием металлургии. В. Н. Чернышев был вице-президентом и членом Президиума Международного союза металлургов (МСМ), зам. председателя Отделения металлургии Российской академии естественных наук,



зам. председателя координационного совета МСМ по книгоизданию, членом Совета по присуждению ученых степеней доктора и кандидата технических наук при Московском государственном институте стали и сплавов, издателем и членом редакционных коллегий журналов «Сталь» и «Новые огнеупоры». Имел правительственные и общественные награды, в их числе орден Святого Праведного Иоанна Кронштадтского «За духовное возрождение России» и орден Российской академии естественных наук «За вклад в развитие общества».

Для В. Н. Чернышева был характерен весьма обширный круг интересов, стремление активно участвовать в процессах, происходящих в современной жизни. По инициативе В. Н. Чернышева СП «Интермет Инжиниринг» в 1990–1993 гг. осуществило программу обучения руководящих кадров металлургических предприятий основам рыночной экономики и управления на базе бизнес-школ ведущих университетов США, Германии, Австрии. Он один из организаторов первого Международного семинара по реструктуризации металлургической промышленности России в условиях перехода к рыночной экономике, проводившегося в 1993 г. Участвовал в проектах по оказанию консультативных услуг зарубежным предприятиям, по продвижению отечественных разработок за рубеж (США, Австралия, Германия и др.).

Вячеслав Николаевич активно участвовал в международном научно-техническом сотрудничестве. После выступления на Международной конференции по вакуумной металлургии в Рокфеллер-центре (1971 г., Нью-Йорк) он регулярно принимал участие в работе крупных международных конференций, симпозиумов, семинаров в качестве докладчика, председателя секций, члена организационных комитетов, выступал с заказными докладами. Много внимания уделял развитию и организации металлургической науки, являясь заместителем председателя координационного совета межвузовской программы «Металл».

В. Н. Чернышев — автор многочисленных публикаций, среди которых 12 книг (научные монографии, учебники и учебные пособия, справочная и производственная литература), статьи и доклады на всесоюзных, российских и зарубежных конференциях, авторские свидетельства, российские и

зарубежные патенты. Его работы опубликованы в трудах международных конференций (СССР, Россия, США, Япония, Германия, Австрия, Франция), в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Особо следует отметить книгу «Обработка металлов давлением в контролируемых средах», выпущенную в 1993 г. совместно с профессорами А. В. Крупиним и Б. Л. Линецким, в которой впервые на базе оригинальных многолетних исследований даны основы теории, технологии и классификация оборудования для процессов обработки в контролируемых средах. Книга до настоящего времени является единственным изданием, полно и систематизированно излагающим проблему.

При поддержке МСМ Вячеслав Николаевич организовал издание литературы по металлургии и смежным областям, которое было практически прекращено после расформирования издательства «Металлургия» в 1997 г. Выпущено более 150 наименований актуальной научно-технической, учебной, производственной и справочно-энциклопедической литературы, широко востребованной вузами, научными центрами, предприятиями металлургического комплекса России и других стран СНГ. Совместно с МСМ руководимым В. Н. Чернышевым ООО «Интермет Инжиниринг» учрежден научно-технический журнал «Новые огнеупоры», ставший основным журналом для огнеупорщиков и металлургов. Благодаря огромной работе, которую проделал Вячеслав Николаевич совместно с президентом МСМ, главным редактором журнала «Новые огнеупоры» С. В. Колпаковым и зам. главного редактора журнала Е. Е. Гришенковым, 22 мая 2003 г. в Москве, в Доме металлургов состоялась первая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов. В следующем, 2018-м году она продолжит свою работу в 16-й раз.

Наряду с высоким профессионализмом и компетентностью Вячеслав Николаевич обладал большой требовательностью к себе, исключительным трудолюбием и работоспособностью, целеустремленностью в достижении результатов. Но он оставил о себе память не только как блестящий ученый, преданный металлургии. Коллеги и многочисленные ученики Вячеслава Николаевича помнят этого прекрасного человека, которого отличали дружелюбие, отзывчивость, умение работать с людьми.



Д. т. н. П. М. Плетнев¹ (✉), д. т. н. В. М. Погребенков²,
д. т. н. В. И. Верещагин², к. т. н. Д. С. Тюлькин³

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей
сообщения (СГУПС)», г. Новосибирск, Россия

² ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет», г. Томск, Россия

³ АО «НЭВЗ-Керамикс», ООО «Керамик-Инжиниринг», г. Новосибирск,
Россия

УДК 666.762.14.017:620.186

МУЛЛИТОКОРУНДОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТОВОЙ СВЯЗКИ, СТОЙКИЕ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ДЕФОРМАЦИЯМ

Изложены результаты разработки муллитокорундовых материалов на основе тугоплавкого наполнителя (муллита или корунда) и высокоглиноземистой керамической связки (игольчатого муллита и мелкозернистого корунда). Представлены и реализованы модели структуры фрагментарного типа муллитокорундового материала, обеспечивающие высокие огнеупорные свойства.

Ключевые слова: муллитокорундовый материал, тугоплавкий наполнитель, высокотемпературная керамическая связка, игольчатый муллит, структура фрагментарного типа.

ВВЕДЕНИЕ

Муллитокорундовые материалы с содержанием Al_2O_3 от 72 до 95 мас. % занимают заметную долю в выпуске огнеупорной продукции и обладают достаточно высоким уровнем эксплуатационных свойств [1, 2]. Физико-технические показатели различных марок огнеупоров муллитокорундового состава колеблются по пределу прочности при сжатии от 30 до 80 МПа, по температуре деформации под нагрузкой от 1500 до 1660 °С, по пористости от 16 до 24 %. Муллитокорундовые огнеупоры отечественного производства изготавливают на глинистой связке [1–4], содержащей как стеклообразующий оксид, так и оксиды, понижающие температуру образования жидкой фазы. Последнее является крайне нежелательным при получении муллитокорундовых огнеупоров, стойких к высокотемпературным деформациям (>1600 °С). Необходимость таких огнеупорных материалов существует, в частности, при производстве технической керамики, обжигаемой при 1500–1700 °С.

Огнеупорная оснастка, используемая при производстве алюмооксидной керамики, должна удовлетворять следующим требованиям:

огнеупорность не ниже 1700 °С; стойкость к воздействию сжимающих и изгибающих усилий при температурах выше 1650 °С, а также деформаций (выдерживание без разрушений не менее 50 теплосмен в режиме 20–1650–20 °С); отсутствие взаимодействия с обжигаемыми деталями; отсутствие дефектов в виде выплавок, окрашивающих легкоплавких пятен, железосодержащих соединений для исключения поверхностного загрязнения обжигаемых деталей.

Система муллит – корунд позволяет реализовать проектирование составов огнеупоров с высокими целевыми свойствами с учетом кристаллохимических и физико-технических характеристик муллита и корунда [1–11]. Обеспечение требуемых физико-механических характеристик огнеупоров, испытывающих в процессе службы высокотемпературные и механические нагрузки, может быть достигнуто путем формирования фрагментарной структуры материала, состоящей из каркаса зерен тугоплавкого наполнителя (определенного фракционного состава), скрепленного керамической связкой из соединений, близких по фазовому и химическому составу к основному веществу с заданной пористостью. При выборе тугоплавкого наполнителя необходимо учитывать существенные различия в свойствах электроплавленного и спеченного корунда [12]. В нашем случае огнеупоры не работают в условиях химически агрессивных сред, поэтому наиболее перспективными являются электроплавленные виды муллита или корунда. Плав-



П. М. Плетнев
E-mail: Pletnevpm@stu.ru

ленные наполнители имеют плотное строение, в их порошках присутствуют зерна округлой или призматической формы, что может положительно влиять на формирование структуры и улучшенные формуемости.

Высокие термомеханические свойства огнеупорного материала определяются видом наполнителя и составом керамической связки, которая скрепляет зерна наполнителя и существенно влияет на формирование структуры материала. Показано [13, 14], что импортные огнеупоры, используемые для этой цели, относятся к муллитокорундовой группе и практически не содержат стеклофазы. При этом использование отечественного сырья в виде белого электроплавленного корунда, обогащенных марок глинозема и каолина позволяет решить задачу по импортозамещению — разработать состав и технологию получения муллитокорундовых изделий со свойствами, удовлетворяющими эксплуатационные требования.

Цель настоящего исследования — разработка состава и технологии получения огнеупорных изделий взамен импортной продукции, основываясь на изучении физико-химических процессов, протекающих при совместном обжиге компонентов шихты на основе муллитового или корундового наполнителя и тонкодисперсного глинозема с каолином, образующих керамическую связку муллитокорундового состава.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

При исследовании фазового и элементного составов, морфологии и размеров частиц (кристаллов) исходных компонентов, продуктов синтеза керамической связки и огнеупорных материалов применяли рентгенофазовый дифрактометр ДРОН-3М; сканирующий электронный микроскоп (РЭМ) JSM-6010la («Jeol», Япония) с термической эмиссией; последовательный спектрометр ARL PERFORM'X с мощностью излучения до 4,2 кВт и анализируемой площадью от 0,5 до 35 мм; оптический микроскоп «ЛабoМет-И». Дифференциально-сканирующий калориметр (ДСК) «STA 449 F3 Jupiter» применяли для изучения процессов, происходящих при нагреве экспериментальных составов. Удельную поверхность порошков измеряли на анализаторе типа NOVA 2200e («Quantachrome», США), а их гранулометрический состав — на лазерном анализаторе типа PRO-7000 («Seishin Enterprise Co.», Ltd, Япония).

В качестве исходных материалов использовали белый электрокорунд (ТУ 3989-027-00221066-01) производства ОАО «Юргинские абразивы» (г. Юрга Кемеровской обл.) двух фракций — мельче 0,5 и 0,5–3,0 мм; глинозем марки ГН (ГОСТ 30558) Бокситогорского глино-

земного завода; каолин марки КЖФ (ТУ 5729-090-002845-30-00) (Журавлинский Лог Челябинской обл.). При выборе исходных материалов учитывали как нормативные показатели качества, так и результаты исследования этих материалов [15–17], а также сформулированные в работе [18] технические требования и физико-химические принципы проектирования составов огнеупорных материалов, применяемых для производства технической керамики.

Белый электрокорунд фракций мельче 0,5 и 0,5–3,0 мм представляет собой достаточно чистый исходный материал; содержание примесей не превышает 1,0 мас. %. Во фракции мельче 0,5 мм содержание примесей возрастает (табл. 1). Морфология электрокорунда представлена хорошо закристаллизованными монокристаллическими зернами преимущественно шестигранной формы (рис. 1).

Глинозем марки ГН по химическому составу является материалом с содержанием примесей не более 0,3 мас. %, по размеру исходных частиц — высокодисперсный порошок. По минеральному составу это однофазный продукт с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99,70 мас. %; содержание остальных оксидов, мас. %: Fe_2O_3 0,02, SiO_2 0,08, Na_2O 0,10; $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,10 мас. %. Преимущественный размер частиц в виде пластин находится в

Таблица 1. Зерновой и химический составы белого электрокорунда разных фракций

Фракция, мм	Доля зерен вне границ фракции, мас. %	Химический состав, мас. %			
		Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Na_2O
0,5–3,0	> 3,0 мм не более 5, < 0,5 мм не более 10	99,60	0,17	0,05	0,18
<0,5	> 0,5 мм не более 5	99,50	0,17	0,06	0,27

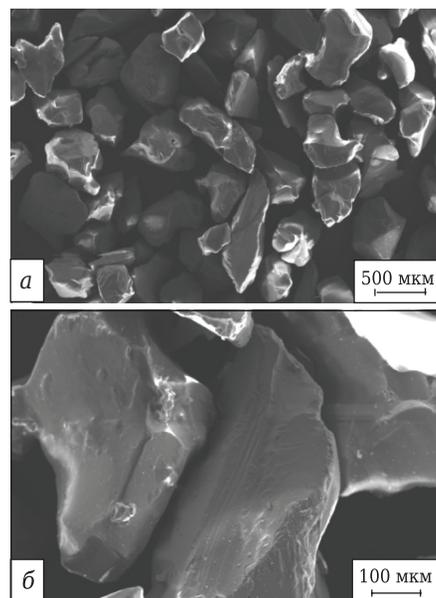


Рис. 1. Микрофотографии электрокорунда при 30- (а) и 150-кратном увеличении (б)

диапазоне от 5 до 65 мкм; встречаются плотные агрегаты, состоящие из мелких зерен (рис. 2). Выявленные рефлексы на рентгенограмме исходного глинозема соответствуют одному соединению — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 46-1212).

Из отечественных каолинов особый интерес для изготовления муллитокорундовых материалов представляет обогащенный каолин марки КЖФ. Измерение гранулометрического

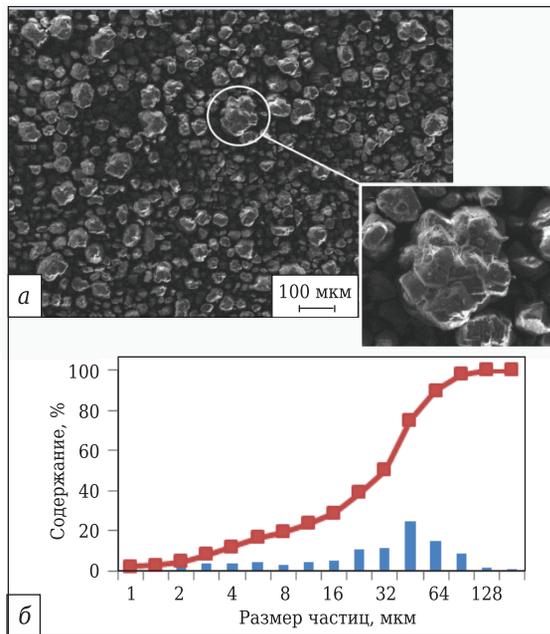


Рис. 2. Микрофотография исходного глинозема марки ГН (а, $\times 100$) и его гранулометрический состав (б): ■ — распределение по фракциям; —■— накопительное распределение

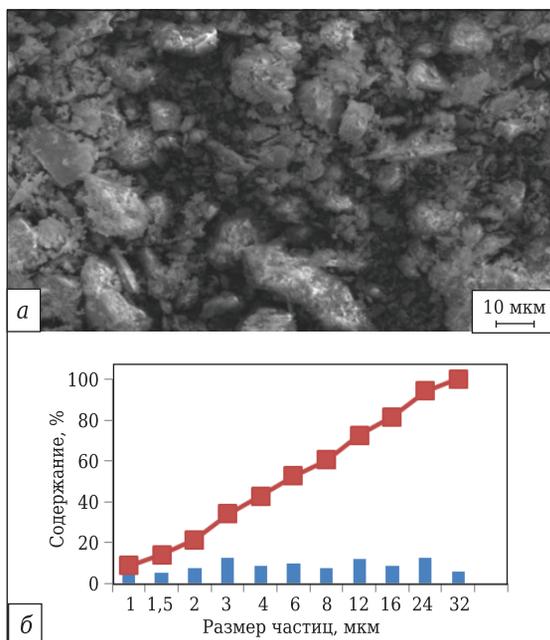


Рис. 3. Микрофотография каолина (а, $\times 100$) и распределение частиц каолина марки КЖФ по размерам (б): ■ — распределение по фракциям; —■— накопительное распределение

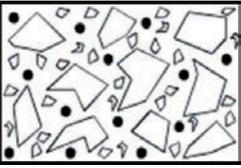
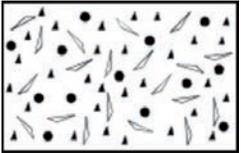
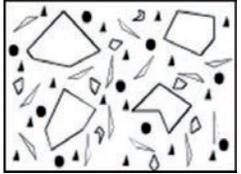
состава (рис. 3) показало, что порошок каолина высокодисперсный, равномерно распределен по фракциям от 1 до 35 мкм, с преимущественным распределением в интервале от 1 до 12 мкм. Частицы образуют агрегаты неправильной формы. Химический состав обогащенного каолина марки КЖФ, мас. %: SiO_2 47,4, Al_2O_3 36,7, Fe_2O_3 0,6, TiO_2 0,4, CaO 0,5, MgO 0,1, K_2O 0,5, Na_2O 0,3; $\Delta m_{\text{прк}}$ 14. Содержание примесей не более 2,5 мас. %.

Результаты рентгенофазового анализа исходного каолина марки КЖФ фиксируют в качестве основной фазы каолинит (PDF 78-1996) и подчиненную фазу — галлуазит (PDF 46-1409). Это указывает на то, что выбранные марки исходных материалов предпочтительны для создания муллитокорундовых огнеупоров. Возможность присутствия корунда и муллита в структуре огнеупорного материала обусловлена как химическим сродством этих соединений и высокой огнеупорностью ($T_{\text{пл}}$ корунда 2050 °С, $T_{\text{пл}}$ муллита 1850 °С), так и близостью их физико-механических характеристик (ТКЛР, модуль упругости, прочность), что предотвращает возникновение экстремальных механических напряжений в материале и тем самым повышает его термомеханическую стойкость.

Важным принципом в формировании структуры огнеупорного материала является получение структуры фрагментарного типа с заданным содержанием пор, поскольку пористая структура может «гасить» зарождающиеся микротрещины и тормозить их распространение по изделию. Для большинства огнеупоров пористость колеблется от 15 до 30 %, при более плотной структуре распространение микротрещин увеличивается, а повышенная пористость (>30 %) приводит к снижению прочности огнеупора на изгиб и сжатие. Создание фрагментарной структуры огнеупора было обеспечено за счет применения в шихте наполнителя полифракционного состава (электроплавленного муллита или корунда) и керамической связки определенного состава. О влиянии зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда на формирование открытой пористости и прочности указано в статье [19].

Поскольку основное назначение керамической связки состоит в надежном скреплении зерен наполнителя с обеспечением фрагментарной структуры, то для активации спекания изделий целесообразно применять связку в виде армирующего тонкоиглочатого муллита. Муллитобразование может быть осуществлено одновременно с процессом обжига огнеупорных изделий. В табл. 2 приведены модели фрагментарной структуры составных элементов (кристаллического каркаса и керамической связки) и непосредственно огнеупорного материала муллитокорундового состава.

Таблица 2. Модели фрагментарной структуры муллитокорундовых материалов

Модель	Прогнозируемый характер воздействия на свойства
 <p>Модель 1: структура полифракционного наполнителя без керамической связки</p>	Придание материалу высокой термостойкости при малой прочности и нетехнологичности при формовании изделия
 <p>Модель 2: структура керамической связки муллитокорундового состава</p>	Снижение высокотемпературных деформаций и термостойкости при повышенной прочности
 <p>Модель 3: структура муллитокорундового огнеупора</p>	Повышенный уровень термостойкости и снижение высокотемпературных деформаций при умеренной прочности

□ — зерна наполнителя (муллит или корунд размерами от 0 до 3,0 мм);
 Δ — керамическая связка (игольчатые кристаллы муллита размерами 5–30 мкм);
 ▲ — зерна корунда размерами 1–10 мкм; ● — поры размерами 10–40 мкм.

Следует отметить, что согласно представленным моделям и прогнозируемому характеру их действия на целевые свойства огнеупора каждый составляющий элемент структуры придает материалу определенную функцию. Так, создание тугоплавкого кристаллического каркаса из инертного малоусадочного наполнителя — полифракционных зерен муллита или корунда (модель 1) потенциально должно обеспечить материалу наряду с высокой огнеупорностью повышенную стойкость к термоударам. Однако слабый контакт зерен наполнителя из-за недостаточного количества зерен керамической связки приводит к технологическим сложностям на этапе формования этого материала и к низким показателям прочности в спеченном виде. Это может оказаться критичным при воздействии механических нагрузок. Обожженный материал с таким типом структуры не претерпевает значительных объемных изменений по сравнению с исходным состоянием, характеризуется малой усадкой из-за небольшого количества точек контакта и низкой активностью при спекании.

Использование малого количества наполнителя (модель 2) в структуре огнеупорного

материала с большим количеством активных к спеканию зерен приводит к созданию плотной структуры материала, обладающей повышенной прочностью, но низкой стойкостью к термоударам. Распространение трещин в таком типе структуры не будет задерживаться и останавливаться на крупных зернах наполнителя.

Преимущества модели 3 заключаются в возможности регулирования прочностных и огнеупорных характеристик материала за счет композиции крупнозернистого наполнителя и мелкозернистой фракции. При обжиге такой материал не будет испытывать значительных уплотнений, сохраняя «общий тугоплавкий каркас». Частицы мелкозернистой фракции, активные к спеканию, создадут дополнительные точки контакта между крупными зернами, увеличат прочность связей между ними и материала в целом (по сравнению с моделью 1). В этом случае структуру материала можно условно разделить на фрагменты из инертного наполнителя и мелкозернистой керамической связки. При этом распространение трещин в мелкозернистой составляющей будет задерживаться, останавливаясь на крупных зернах и порах (в отличие от модели 2).

Следует отметить, что наличие инертных крупных зерен наполнителя позволяет снижать ползучесть материала из-за эффекта армирования мелкозернистой составляющей (матрицы). Формирование керамической связки муллитокорундового состава с игольчатыми кристаллами муллита и мелкозернистым корундом должно придать материалу повышенную прочность и необходимую стойкость при воздействии термомеханических нагрузок. В свою очередь, равномерно распределенные поры в матрице материала должны выполнять блокировочную роль в распространении возникающих трещин при воздействии механических нагрузок. Предотвратить нарушение контакта зерен связки с крупными зернами наполнителя можно за счет введения промежуточной более мелкой фракции инертного наполнителя, частицы которого будут располагаться вместе с керамической связкой между крупными зернами. В процессе обжига изделий мелкая фракция наполнителя будет способствовать уменьшению объемных изменений при спекании керамической связки.

Следовательно, повышение прочности связи между зернами наполнителя и кристаллами керамической связки можно активировать путем увеличения дисперсности мелкозернистой составляющей и игольчатой структуры муллита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выбор состава шихт и керамической связки был осуществлен на основании кривых плавкости, построенных по диаграмме состояния систе-

мы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [20]. Из кривых плавкости (рис. 4) следует, что материалы с содержанием Al_2O_3 более 75,0 мас. % должны иметь высокую устойчивость к высокотемпературным деформациям, поскольку жидкая фаза до 1850 °C не должна появляться (при исключении присутствия легкоплавких примесей). Согласно данным дифференциально-сканирующей калориметрии для смеси глинозема марки ГН и каолина марки КЖФ в соотношении 1,8 : 1,0 характерным является наличие двух эндотермических эффектов

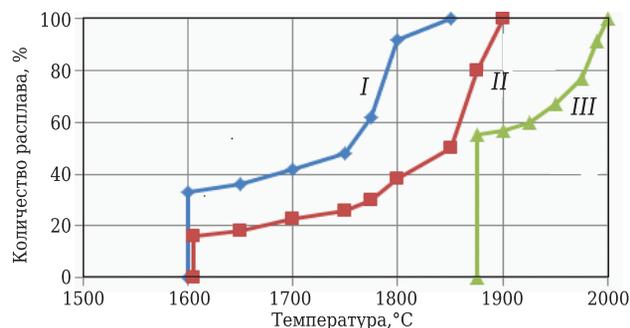


Рис. 4. Кривые плавкости при соотношении Al_2O_3 : SiO_2 , равном 1 : 1 (I), 6 : 4 (II) и 9 : 1 (III)

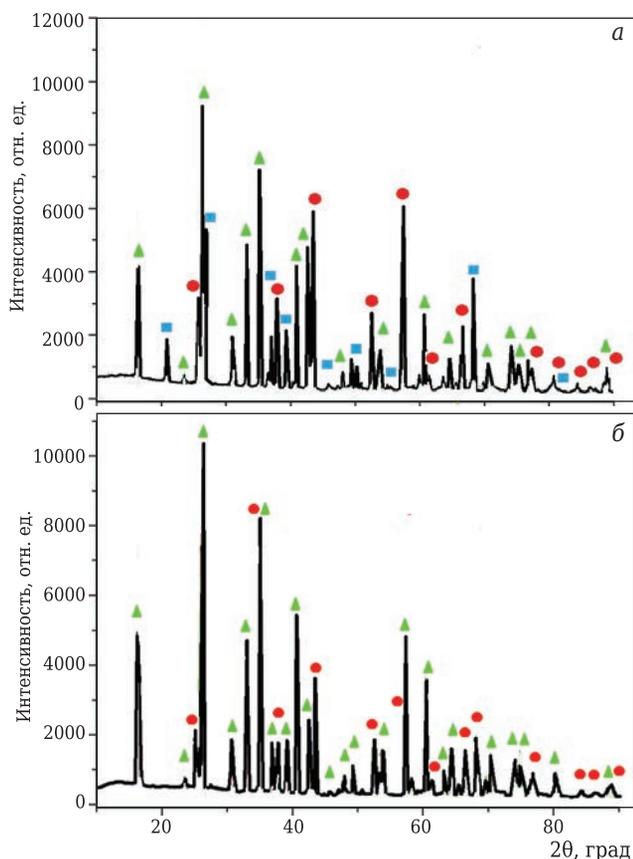


Рис. 5. Рентгенограммы смеси каолина с глиноземом после термообработки при 1650 °C: а — исходный глинозем, $d_{cp} = 30$ мкм; ▲ — муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (PDF 15-776); ■ — кварц (PDF 85-796); ● — корунд (PDF 71-1241); б — тонкоизмельченный глинозем, $d_{cp} = 2\div 4$ мкм; ▲ — муллит $\text{C}_{\text{Г}0,5}(\text{Al}_{3,93}\text{Si}_{1,57})\text{O}_{9,79}$ (PDF 15-776); ● — корунд (PDF 75-1862)

при 100–200 и 516,8 °C, которые связаны соответственно с удалением влаги, адсорбированной порошком, и началом разложения каолинита. Экзотермический эффект примерно при 994 °C характерен для каолинита и обусловлен образованием из метакаолина алюмокремниевой шпинели, из которой при повышении температуры образуется муллит. Потери массы шихты плавно происходят до интервала 432,1–464,1 °C с последующим резким увеличением до 589,5–601,1 °C. Основные потери массы происходят в интервале 589,5–601,1 °C и составляют 3,00–3,35 мас. %. Общие потери массы при нагреве не превышают 5,0 мас. %. Основная доля потерь массы шихты при нагреве связана с процессами разложения каолина.

Результаты рентгенофазового анализа смеси каолина с глиноземом после термообработки при 1650 °C (рис. 5) свидетельствуют, что образование муллита зависит от дисперсности глинозема. При использовании в смеси исходного глинозема фиксируется трехфазный продукт с присутствием остаточного оксида кремния в виде кристобалита (см. рис. 5, а). Использование измельченного до среднего размера частиц 2–4 мкм глинозема активизирует процессы муллитобразования, и получаемый после термообработки продукт представлен только муллитом и корундом (см. рис. 5, б).

Для экспериментальных муллитокорундовых составов на основе муллитового наполнителя (табл. 3) использовали плавленный муллит крупной фракции (2,0–5,0 мм), средней (0,45–2,0 мм) и мелкой (<0,45 мм). Образцы обжигали в туннельной печи при максимальной температуре 1650 °C, выдержка 1,5 ч. Согласно полученным данным (табл. 4) наибольшими плотностью и прочностью обладали образцы состава 1 с наименьшим содержанием наполнителя (30 мас. %). При соотношении наполнитель : керамическая связка 1 : 1 (составы 2, 3, 4, 6) образцы оказались малоусадочными с пористостью около 21 % и пределом прочности при сжатии более 50 МПа. Повышение содержания наполнителя в шихте до 70 мас. % (состав 5) затрудняет спекание образцов. Огнеупорность образцов всех составов выше 1700 °C.

Анализ микроструктуры муллитокорундовых образцов (рис. 6) и элементного состава различных ее зон выявил, что зерна наполнителя неправильной формы скреплены керамической связкой, состоящей из игольчатых кристаллов муллита (~ 10 мкм) и мелких зерен корунда (2–3 мкм), образуя фрагментарную структуру материала с межкристаллической пористостью. О положительном влиянии на термостойкость огнеупорного материала образующихся нитевидных кристаллов муллита, выступающих в виде компонента керамической связки, имеется много информации [9–11].

Таблица 3. Составы муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

Состав	Состав шихты, мас. %				Соотношение наполнитель : связка, мас. %	
	муллит	глинозем	каолин	MgO (сверх 100 мас. %)	наполнитель	связка
1	30	44,7	25,3	1	30	70
2	50	25,0	25,0	–	50	50
3	50	32,0	18,0	–	50	50
4	50	32,0	18,0	1	50	50
5	70	19,1	10,8	1	70	30
6	50	32,0	18,0	2	50	50

Таблица 4. Свойства муллитокорундовых образцов после обжига при 1650 °С

Состав (см. табл. 3)	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Пористость, %	Усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	2,88	4,3	12,5	6,6	133
2	2,58	8,4	21,4	1,4	69
3	2,61	8,3	21,7	2,5	55
4	2,64	7,8	20,7	2,6	77
5	2,49	9,9	24,7	2,0	25
6	2,67	7,3	19,6	2,4	92

Таблица 5. Составы муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя

Состав	Содержание, мас. %					
	электрокорунд		глинозем марки ГН	каолин марки КЖФ	добавка (сверх 100 мас. %)	
	<0,5 мм	0,5–3,0 мм			MgO	TiO ₂
1	25	–	47,9	27,1	–	–
2	–	25	47,9	27,1	2	–
3	25	–	47,9	27,1	–	–
4	25	–	47,9	27,1	2	–
5	–	25	47,9	27,1	–	–
6	–	25	47,9	27,1	–	1,5

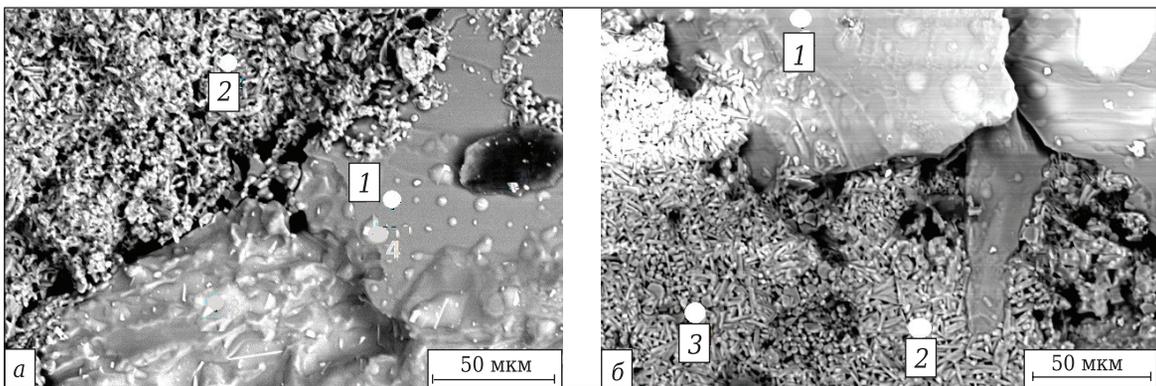


Рис. 6. Микрофотографии муллитокорундовых образцов на основе муллитового наполнителя: а — состав 2, ×500 (1 — зерна наполнителя, 2 — зерна керамической связки); б — состав 4, ×500 (1 — зерна наполнителя — муллит, 2, 3 — зерна керамической связки)

Экспериментальные составы синтезированы из электроплавленного корунда фракций мельче 0,5 и 0,5–3,0 мм (табл. 5). Образцы обжигали при максимальной температуре 1650 °С. Применение

различных фракций электрокорунда в составе масс мало сказывалось на процессах их уплотнения (табл. 6). В то же время введение добавок MgO и TiO₂ заметно влияет на спекание, повы-

Таблица 6. Свойства муллитокорундовых образцов на основе корундового наполнителя

Состав	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Пористость, %	Усадка, %		Предел прочности при сжатии, МПа	Огнеупорность, °С
				по диаметру	по высоте		
1	2,37	13,0	31,1	0,0	0,6	254	>1700
2	2,85	5,1	14,6	5,5	7,9	328	
3	2,32	14,3	33,3	0,3	0,2	139	
4	2,90	4,4	13,9	6,9	9,9	326	
5	2,35	13,5	30,7	0,2	0,3	230	
6	2,60	9,2	23,8	2,1	3,2	301	

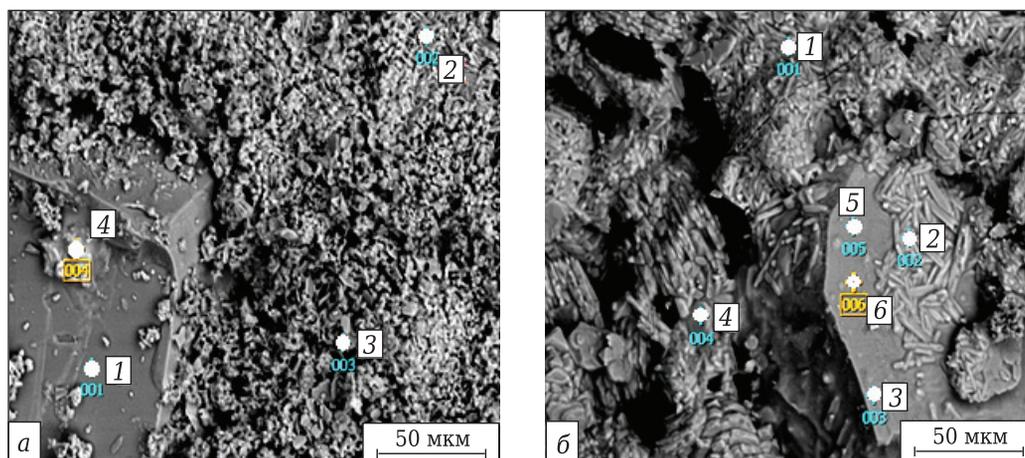


Рис. 7. Микрофотографии муллитокорундовых образцов на основе корундового наполнителя: а — состав 5, $\times 500$ (1, 4 — зерна корунда, 2, 3 — зерна керамической связки); б — состав 6, $\times 500$ (1, 2, 4 — зерна керамической связки, 3, 5, 6 — зерна наполнителя)

шая плотность образцов. Вводимые добавки прежде всего взаимодействуют с компонентами керамической связки, придавая ей активность при спекании и повышая прочность материала как за счет более интенсивного синтеза и спекания самой связки, так и за счет образования более прочных связей зерно – связка и зерно – связка – зерно. Повышенные значения плотности и прочности муллитовых образцов, синтезированных из оксидов алюминия и кремния в присутствии минерализаторов MgO и TiO₂, отмечены в статье [21]. Микроструктура образцов (рис. 7) представлена зернами электроплавленного корунда, скрепленных муллитокорундовой керамической связкой. Керамическая связка в образцах без добавок имеет мелкозернистое строение, а в модифицированных образцах кристаллы муллита имеют игольчатую форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сырьевые материалы отечественного производства, а именно: бокситогорский глинозем марки ГН, белый юргинский электрокорунд, каолин марки КЖФ, отвечают требованиям, необходимым для производства высокотемпературной термостойкой огнеупорной оснастки муллитокорундового состава с точки зрения сформированности фазового состава и минимального содержания примесей.

При синтезе муллитокорундовой керамической связки с содержанием Al₂O₃ от 72 до 80 мас. % из смеси каолина и тонкомолотого глинозема муллитобразование наблюдается в широком интервале (1100–1650 °C); при этом формируется тонкоигльчатый муллит с размерами игл 10–15 мкм и соотношением длины к диаметру 8 : 1. Введение модифицирующих добавок MgO и TiO₂ приводит к уплотнению

керамической связки по сравнению с немодифицированными составами; при этом наблюдаются рост кристаллов муллита до 15–20 мкм и уменьшение отношения длины к диаметру до 5:1. При избытке Al₂O₃ по сравнению со стехиометрией в муллите (72 мас. %) наблюдаются отдельные хорошо окристаллизованные зерна корунда гексагональной пластинчатой формы размерами 5–10 мкм.

Использование электроплавленного муллита с соотношением фракций 0,45–2,00 мм : 2–5 мм, равным 1 : 3, и керамической связкой муллитокорундового состава на основе глинозема марки ГН ($d_{cp} = 2\div 4$ мкм) и каолина марки КЖФ обеспечивает получение муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя с открытой пористостью 12–21 %, пределом прочности при сжатии 50–130 МПа и огнеупорностью выше 1700 °C. Микроструктура материала представляет собой муллитовый каркас с равномерно распределенной керамической связкой, представленной игольчатым муллитом и тонкозернистым корундом.

Муллитокорундовые материалы на основе корундового наполнителя с пределом прочности при сжатии 200–300 МПа и огнеупорностью выше 1700 °C получены на основе отечественного сырья: юргинского электрокорунда с размерами зерен от 0,01 до 3,0 мм, бокситогорского глинозема марки ГН и каолина марки КЖФ. Микроструктура муллитокорундовых огнеупоров фрагментарного типа представляет собой каркас из зерен электрокорунда, скрепленный керамической связкой, представленной игольчатым муллитом и тонкозернистым корундом.

Наиболее рациональной технологией формирования огнеупорных изделий простой формы и небольших размеров (стойки) является метод полусухого прессования.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
3. **Карклит, А. К.** Производство огнеупоров полусухим способом / А. К. Карклит, А. П. Ларин, С. А. Лосев, В. Е. Верниковский. — М. : Metallurgia, 1981. — 320 с.
4. **Карклит, А. К.** Огнеупорные изделия, материалы и сырье : справочник. — 4-е изд. / А. К. Карклит, Н. М. Пориньш, Г. М. Каторгин [и др.]. — М. : Metallurgia, 1991. — 416 с.
5. **Кайнарский, И. С.** Процессы технологии огнеупоров / И. С. Кайнарский. — М. : Metallurgia, 1969. — 350 с.
6. **Карклит, А. К.** Огнеупоры из высокоглиноземистого сырья / А. К. Карклит, Л. А. Тихонова. — М. : Metallurgia, 1974. — 152 с.
7. **Кащеев, И. Д.** Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение : каталог-справочник. Кн. 1 / И. Д. Кащеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 336 с.
8. **Горшков, В. С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков. — М. : Высшая школа, 1988. — 400 с.
9. **Семченко, Г. Д.** Украинский дистен-силлиманитовый концентрат. Часть 3. Спекание и муллитизация проб разного размера частиц при нагревании / Г. Д. Семченко, Д. А. Бражник, М. А. Понасенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 7/8. — С. 15–20.
10. **Косенко, Н. Ф.** Муллитобразующее связующее и его физико-химический анализ / Н. Ф. Косенко, Ю. В. Филатова, Ю. В. Пимков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 11/12. — С. 11–16.
11. **Седмале, Г.** Керамика системы муллит-ZrO₂-SiAlON в процессе спекания в плазме искрового разряда (SPS) / Г. Седмале, М. Рунданс, И. Шперберга [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 134–138.
12. **Sedmale, G.** Ceramic of the mullite-ZrO₂-SiAlON system during spark plasma sintering / G. Sedmale, M. Rundans, I. Sperberga [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 2. — P. 146–150.
13. **Шнабель, М.** Современные представления о плавных и спеченных огнеупорных заполнителях / М. Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 107–114.
14. **Плетнев, П. М.** Структурно-фазовые характеристики импортного огнеупора и муллитокорундовые составы с использованием его боя / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 20–25.
15. **Плетнев, П. М.** Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 10–14.
16. **Тюлькин, Д. С.** Характеристики отечественного сырья для производства термостойких высокотемпературных корундомуллитовых огнеупоров / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев // Сборник научных трудов Международной конференции «СТРОЙСИБ 2016». Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в материальном ведении. — Новосибирск, 2016. — С. 204–209.
17. **Мязь, А. Л.** Оценка отечественных глиноземов в качестве сырья для конструкционной керамики / А. Л. Мязь, Г. Р. Карагедов, Н. З. Ляхов // Стекло и керамика. — 2016. — № 2. — С. 34–38.
18. **Солодких, Н. Ф.** Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справочное пособие / Н. Ф. Солодких, А. С. Шамриков, В. М. Погрбенков. — Томск : ТПУ, 2009. — 332 с.
19. **Плетнев, П. М.** Физико-химические принципы получения огнеупоров для производства технической керамики / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин // Вестник СГУПС. — 2016. — № 1. — С. 21–27.
20. **Беляков, А. В.** Регулирование открытой пористости и прочности варьированием зернового состава керамики на основе электроплавленного корунда с фарфоровой связкой / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 34–38.
21. **Belyakov, A. V.** Varying the granulometric composition of an electrofused-corundum-based ceramic with a porcelain binder to control its open porosity and strength / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 77–80.
22. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. В трех выпусках. Выпуск первый. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — Л. : Наука, 1969. — 822 с.
23. **Пруцков, Д. В.** Синтез и спекание муллита в присутствии минерализаторов CaO и TiO₂ / Д. В. Пруцков, В. М. Бусько, В. Э. Сокольский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 7/8. — С. 38–45. ■

Получено 15.06.17

© П. М. Плетнев, В. М. Погрбенков, В. И. Верецагин, Д. С. Тюлькин, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

42nd INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXPOSITION ON
ADVANCED CERAMICS AND COMPOSITES
 21–26 января 2018 г. | Дейтона-Бич, США

www.ceramics.org/icacc2018

The American Ceramic Society
 Engineering Ceramics Institute

ICACC18 — 42-я Международная конференция и выставка высокотехнологичной керамики и композитов

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Использование в библиографическом списке 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 Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить 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.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

- Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

- Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

• List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

• Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

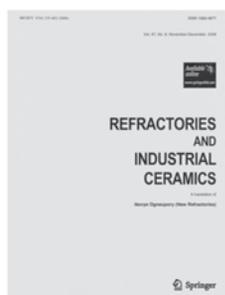
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• **DataCite** <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

ВНИМАНИЕ!



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

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

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

Редакция

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев², В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

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

УДК 666.3:546.62-31:666.368

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ НА СВОЙСТВА КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

Приведены результаты исследования процесса спекания и изменения свойств корундовой керамики в зависимости от содержания и вида вводимого высокодисперсного Al_2O_3 . Образцы получены шликерным литьем и спечены при различных температурах. Установлено, что при прочих равных условиях для улучшения физико-механических свойств корундовой керамики рациональнее использовать высокодисперсные порошки сферической формы. На снижение температуры спекания при получении плотной керамики форма частиц высокодисперсного порошка существенно не влияет.

Ключевые слова: корундовая керамика, метод электрического взрыва проволоки (ЭВП), метод сжигания нитратов (СН), шликерное литье.

ВВЕДЕНИЕ

Корундовая керамика обладает хорошим сочетанием свойств (огнеупорностью, плотностью, твердостью, прочностью и трещиностойкостью) [1–3]. Несмотря на то что к настоящему времени разработано большое количество составов и технологий получения корундовой керамики, основным ее недостатком остается высокая температура обжига изделий (1650–1700 °С). Тенденция к созданию энергосберегающих технологий предопределяет задачу снижения температуры спекания материалов, что можно достичь в основном двумя принципиально разными способами. Первый способ включает комплекс мер по повышению активности и оптимизации свойств используемого глинозема, второй — введение модифицирующих добавок [1, 4]. Если предъявляются строгие требования к химической и структурной однородности, то используют субмикронные порошки, причем высокодисперсные порошки применяют как в качестве добавки, так и в качестве основного сырья [5, 6]. Высокодисперсные порошки получают механоактивацией, лазерным испарением, электровзрывом, разложением солей. Способы различаются по производительности, виду используемых прекурсоров и т. д. При каждом способе получения сравнимые по размерам порошки будут различаться морфологией частиц [7]. Цель настоящей работы — исследование

влияния добавок высокодисперсного Al_2O_3 , полученного различными способами, на физико-механические свойства корундовой керамики.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В качестве основного компонента при получении корундовой керамики был применен глинозем марки ГН производства Бокситогорского глиноземного завода (рис. 1). Порошок пред-

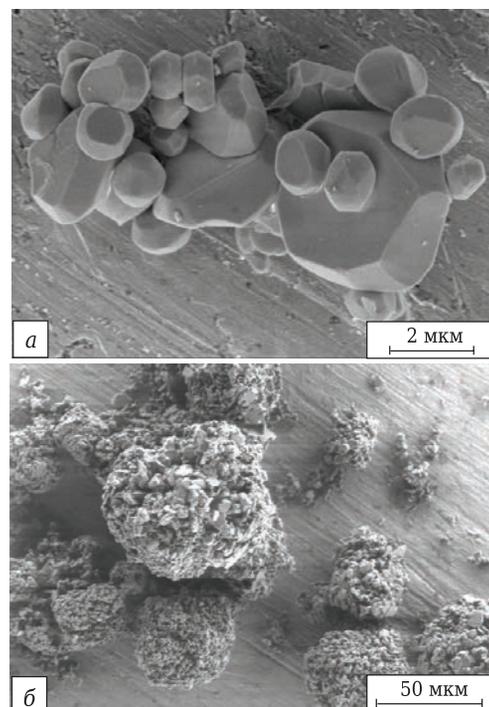


Рис. 1. Глинозем марки ГН: а — отдельные частицы; б — агломераты

✉
Ю. И. Комоликов
E-mail: yikom@yandex.ru

ставлял собой агломераты хорошо сформированных округлых частиц размерами до 5 мкм с удельной поверхностью $(0,6 \pm 0,1) \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ около 95 мас. % [8]. В качестве активатора спекания использовали высокодисперсные порошки Al_2O_3 , синтезированные методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) и методом сжигания нитратов (СН). Оба метода по технологии получения порошков и производительности являются достаточно привлекательными, но значительно различаются по стоимости оборудования. ЭВП как метод получения нанопорошков основан на электрическом взрыве, возникающем при пропуске через

проволоку импульса тока плотностью 104–106 $\text{А}/\text{мм}^2$ [9]. Схема установки и ее внешний вид показаны на рис. 2.

Основные условия получения высокодисперсного порошка Al_2O_3 методом ЭВП: напряжение батареи конденсаторов 25 кВ, емкость батареи 3,2 мкФ, длина проволоки 226, диаметр 0,52 мм, рабочая среда — смесь газов аргона и кислорода (содержание O_2 10 об. %), частота взрывов 0,5 Гц. Удельную поверхность порошка Al_2O_3 измеряли методом БЭТ (сорбция-десорбция азота) на приборе «TriStar 3000 V6.03A». Форму частиц определяли на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100.

Методом ЭВП был получен порошок Al_2O_3 со средним размером частиц 75 нм и удельной поверхностью $54 \text{ м}^2/\text{г}$. Все частицы имели сферическую форму (рис. 3). Фазовый состав и характеристики структуры измеряли на дифрактометре «D8 Discover» в медном K_α -излучении с монохроматором на вторичном пучке. Дифрактограммы обрабатывали с применением компьютера по специальной программе. Содержание фаз оценивали по отношению интенсивностей линий с использованием установленной ранее калибровочной зависимости отношения интенсивностей от состава. Размер зерен определяли методом Шерера по интегральной ширине линий при 2θ около 34,5 град.

Второй высокодисперсный порошок Al_2O_3 синтезировали методом СН, сущность которого заключается в нагревании смеси растворов нитратов металлов с восстановителем [10, 11]. К раствору нитрата алюминия добавляли рассчитанную навеску восстановителя — глицина (аминоуксусная кислота квалификации ч. по ГОСТ 5860), смесь тщательно перемешивали. Упаривание и сжигание полученного раствора вели на электроплитке мощностью 1,5–2 кВт порциями по 600 см^3 в алюминиевом реакторе вместимостью 3 дм^3 . После достижения раствором сиропообразной консистенции начиналась экзотермическая окислительно-восстановительная реакция нитрата с глицином, которая сопровождалась сильным разогревом реакционной смеси (до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) и выделением большого количества газообразных продуктов. Начавшись в некоторой произвольной точке смеси, процесс синтеза в течение нескольких секунд распространялся на весь объем. Полученный легкий объемный порошок Al_2O_3 (рис. 4, а) прокаливали в муфельной печи типа СНОЛ при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч для завершения синтеза и удаления непрореагировавшего глицина и продуктов его окисления. Продукт измельчали до получения тонкодисперсного порошка с размерами кристаллитов 52–65 нм и удельной поверхностью $40\text{--}45 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 4, б). Частицы порошка имели пластинчатую структуру.



Рис. 2. Схема и внешний вид установки ЭВП

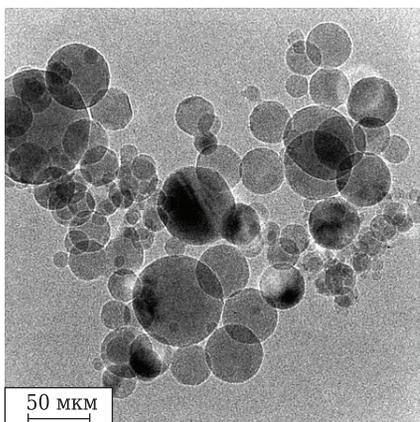


Рис. 3. Частицы высокодисперсного порошка Al_2O_3 , полученные методом ЭВП

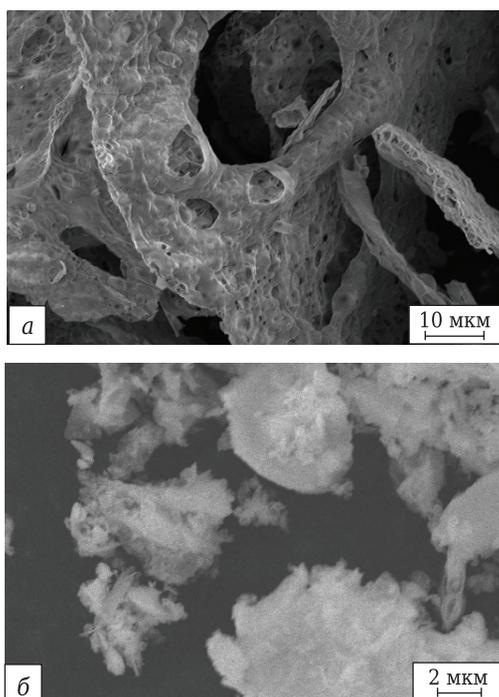


Рис. 4. Микроструктура порошка: а — непосредственно после сжигания; б — после отжига и измельчения

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Из основного порошка — глинозема марки ГН готовили водный шликер по технологии, описанной в статье [12]. В шликер вводили добавку высокодисперсного глинозема в количестве 1,5, 2,5 и 4 % и перемешивали в шаровой мельнице в течение 2 ч. Из шликера отливали балочки размерами 7×7×70 мм, которые сушили и спекали в муфельной печи в атмосфере воздуха. Для изучения особенностей процесса спекания исследовали изменение плотности керамических

заготовок в процессе нагрева. Температуру изменяли линейно от 20 до 1550 °С. Нагрев проводили со скоростью 1,5 °С/мин и выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Плотность обожженных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах AUV-220D («Shimadzu»), оснащенных специальной приставкой.

Изменение плотности образцов в зависимости от температуры обжига и вида добавки приведено в табл. 1. Плотность образцов возрастает линейно с повышением температуры и количества вводимой добавки. Морфология частиц порошка существенно не влияет на изменение плотности. Плотность образцов, обожженных примерно при 1550 °С, при содержании добавки 4,0 % достигает около 98 % теоретической независимо от вида вводимого высокодисперсного порошка Al₂O₃. У спеченных образцов после обжига при 1550 °С исследовали механические свойства. Предел прочности при изгибе определяли на установке «Instron-1185», микротвердость и трещиностойкость — на установке «Nanotest 600» с использованием алмазной пирамиды Виккерса. Для обработки данных брали среднеарифметическое из результатов десяти измерений. Характеристика образцов приведена в табл. 2. Как видно из табл. 2, введение высокодисперсного порошка Al₂O₃ положительно влияет на весь комплекс физико-механических свойств корундовой керамики. При этом наибольший эффект достигается при использовании высокодисперсных порошков Al₂O₃, полученных методом ЭВП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для снижения температуры спекания корундовых изделий с использованием глинозема марки ГН Бокситогорского глиноземного завода целе-

Таблица 1. Изменение плотности образцов в зависимости от температуры обжига, количества и вида добавки Al₂O₃

Температура обжига, °С	Плотность, г/см ³ , образцов			
	с добавкой Al ₂ O ₃ *, %			без добавки
	1,5	2,5	4,0	
1100	2,56 / 2,87	2,91 / 3,05	3,36 / 3,28	2,38
1350	3,43 / 3,38	3,26 / 3,47	3,61 / 3,59	3,16
1450	3,58 / 3,56	3,52 / 3,66	3,76 / 3,77	3,36
1550	3,65 / 3,68	3,86 / 3,85	3,90 / 3,87	3,62

* В числителе — с добавкой высокодисперсного Al₂O₃, полученного методом ЭВП, в знаменателе — методом СН.

Таблица 2. Характеристика образцов после обжига при 1550 °С

Показатели	Значения показателя образцов			
	с добавкой Al ₂ O ₃ *, %			без добавки
	1,5	2,5	4,0	
Предел прочности при изгибе, МПа	244 / 205	312 / 238	350 / 290	200
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	16,0 / 15,6	17,0 / 15,8	17,4 / 15,9	15,7
Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	4,8 / 4,0	6,9 / 3,5	7,2 / 4,4	3,2

* См. сноску к табл. 1.

сообразно использовать высокодисперсные порошки Al_2O_3 в количестве 2,5–4,0 мас. %.

Применение высокодисперсного порошка Al_2O_3 (не более 4 мас. %) в составе корундовой керамики обеспечивает снижение температуры ее спекания. При этом морфология частиц высокодисперсных порошков, полученных методами ЭВП и СН, на снижение температуры спекания существенно не влияет.

Библиографический список

1. **Кайнарский, И. С.** Корундовые огнеупоры и керамика / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева, И. Г. Орлова. — М. : Metallurgy, 1981. — 267 с.
2. **Эванс, А. Г.** Конструкционная керамика / А. Г. Эванс, Т. Г. Лэнгдон. — М. : Metallurgy, 1980. — 256 с.
3. **Badmos, Adebayo Y.** Characterization of structural alumina ceramics used in ballistic armour and wear applications / Adebayo Y. Badmos, Douglas G. Ivey // J. Mater. Sci. 2001. — № 6. — P. 4995–5005.
4. **Yan, Man F.** Effect of physical, chemical, and kinetic factors on ceramic sintering / Man F. Yan // Advance in Ceramics. Vol. 21: Cer. Powder Science, Copyright, The Am. Ceram. Soc. — 1987.
5. **Hsu, Yung-Fu.** Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine Al_2O_3 powder / Yung-Fu Hsu, Sea-Fue Wang, Ta-Wui Cheng // Mater. Sci. Eng. — 2003. — Vol. 362. — P. 300–308.
6. **Zeng, Wenming.** Sintering kinetics of Al_2O_3 powder / Wenming Zeng, Lian Gao, Linhua Gui, Jinkun Guo // Ceram. Int. — 1999. — Vol. 25. — P. 723–726.
7. **Sathiyakuman, M.** Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina / M. Sathiyakuman, F. B. Gnanam // J. Mater. Process. Technol. — 2003. — Vol. 133. — P. 282–286.
8. **Комоликов, Ю. И.** Выбор материала для формирования керамических пористых диафрагм / Ю. И. Комо-

Показано, что добавка высокодисперсного порошка Al_2O_3 в шихту корундовой керамики приводит к увеличению ее механической прочности и трещиностойкости. Эффективность упрочнения зависит главным образом от формы частиц вводимого порошка. При одинаковом содержании порошка высокодисперсной фракции рациональнее использовать порошки со сферической формой частиц.

- ликов, И. Д. Кащеев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 12. — С. 35–38.
- Komolikov, Yu. I.** Choice of material for molding porous ceramic diaphragms / Yu. I. Komolikov, I. D. Kashcheev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 6. — P. 404–407.
9. **Kotov, Yu. A.** Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders / Yu. A. Kotov // J. Nanopart. Res. — 2003. — Vol. 5, № 5/6. — P. 539–550.
10. **Sheppard, L. M.** Low-temperature synthesis of ceramics / L. M. Sheppard // Adv. Vat. and Process, inc. Metal. Progr. — 1986. — Vol. 130, № 5. — P. 47–51.
11. **Segal, D.** Chemical synthesis of ceramic materials / D. Segal // J. Mater. Chem. — 1997 — № 7 (8). — P. 1297–1305.
12. **Комоликов, Ю. И.** Термическое расширение композиционной керамики системы диоксид циркония - оксид алюминия / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 59–62.
- Komolikov, Yu. I.** Thermal expansion of composite ceramic of the zirconium dioxide - aluminum oxide system / Yu. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, V. R. Khrustov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 516–519. ■

Получено 03.09.17
 © Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев,
 В. И. Пудов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

THERMEC'2018 in FRANCE

MINES ParisTech | Université de Lille | UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS - TOURS

www.thermec2018.sciencesconf.org

THERMEC 2018 — 10-я Международная конференция по обработке и производству передовых материалов
 Обработка, изготовление, свойства, применение | 8–13 июля 2018 г., Париж, Франция

А. В. Корчун¹, М. А. Трофимович¹ (✉), А. А. Галигузов¹, к. х. н. А. П. Малахо¹,
д. х. н. В. В. Авдеев¹, Л. В. Октябрьская²

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² АО «НПО «СПЛАВ», г. Тула, Россия

УДК 546.26-494:66.094.31.001.5

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСКРЕТНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Приведены результаты исследования кинетики окисления композиционного материала на основе дискретного углеродного волокна и модифицированной фенолоформальдегидной смолы. По результатам термического анализа в условиях окислительной среды установлена модель окисления как отдельных компонентов, так и композиционного материала в целом. Окисление волокон протекает в одну стадию, смолы — в две стадии, для композита характерен трехстадийный режим окисления. По рассчитанным параметрам реакции построены изотермы для интервала 220–300 °С с шагом 10 °С и выдержкой до 5 ч. Установлено, что при 300 °С в течение 5 ч в результате окисления композит теряет не более 5 % исходной массы.

Ключевые слова: кинетика окисления, композиционный материал, дискретное углеродное волокно, фенолоформальдегидная смола (ФФС).

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы находят широкое применение в авиакосмической, автомобильной и химической отраслях, военной технике и судостроении [1]. Композиционные материалы на основе углеродных волокон обладают рядом перспективных свойств: высокими прочностью, модулем Юнга, коррозионной стойкостью в кислотных и щелочных средах [2], а также низкой массой, что позволяет существенно облегчить конструкции, что является особо важным в аэрокосмической области. Также они устойчивы при высоких температурах, однако только в инертной атмосфере. На воздухе окисление углеродных материалов начинается заметно уже при 200–400 °С [3–5], что сужает область применения таких материалов в технике, так как при окислении и выгорании даже небольшой части материала происходит существенное ухудшение механических характеристик, и срок его эксплуатации значительно снижается [2]. Окислительная стойкость отдельных компонентов композиционного материала существенно влияет также на устойчивость конечного изделия при высоких температурах [6]. Поэтому важной задачей является исследование

стойкости к окислению не только композиционного материала, но и компонентов, из которых он состоит.

Показано [7], что для углеродных волокон, полученных на основе полиакрилонитрила, наблюдается рост энергии активации процесса окисления по мере повышения температуры предварительной обработки волокон, что соотносится с изменением структуры волокон, а именно с переходом от турбостратного углерода к графиту, т. е. с увеличением степени упорядоченности. При окислении фенолоформальдегидной смолы (ФФС) происходит ряд сложных превращений [8]. Механизм реакции, а также состав образующихся продуктов сильно зависят от условий проведения эксперимента [9].

Цель настоящей работы — изучение кинетики кислородного окисления композиционного материала на основе углеродного волокна и ФФС, а также составляющих композита для оценки параметров, используемых в моделировании окислительной стойкости композиционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для реализации поставленной задачи работа была проведена с использованием дискретного углеродного волокна марки PANEX®35 50K производства компании «Zoltek» (температура предварительной обработки волокна 1500 °С) и отвержденной модифицированной ФФС марки



М. А. Трофимович
E-mail: faust-arp@yandex.ru

СТН-150 производства ФКП «Алексинский химический комбинат», а также микрокомпозита, полученного на их основе. Для получения микрокомпозита ФФС и волокно в массовом соотношении 1:1 смешивали в Z-образном смесителе при 140 °С в течение 1 ч. После смешения получали микрокомпозит путем прессования смеси в цилиндрической пресс-форме диаметром 15 и высотой 10 мм. Пресс-форму помещали в печь для отверждения микрокомпозита по следующему режиму: нагрев до 140 °С, выдержка 2 ч; нагрев до 160 °С, выдержка 2 ч; нагрев до 180 °С, выдержка 16 ч.

Термогравиметрический анализ образцов микрокомпозита, волокна и связующего был проведен по ASTM D 4102–82 [10] на термовесах «TG 209 F3 Tarsus» («Netzsch») в корундовых тиглях в потоке воздуха: скорость потока 100 мл/мин, навеска около 10 мг, скорость нагрева 5, 10 и 15 К/мин, интервал температур 40–900 °С. При помощи программного обеспечения Netzsch Thermokinetics были рассчитаны кинетические параметры реакций окисления.

Морфологию исходных и окисленных волокон изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) марки VEGA 3 («Tescan») с катодом из гексаборида лантана, ускоряющее напряжение 20 кВ, рабочее расстояние 10 мм. Методика подготовки образцов углеродных волокон включала получение изломов в жидком азоте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения изломов и поверхности исследуемого углеродного волокна показаны на рис. 1. В процессе окисления происходит образование развитой поверхности, о чем свидетельствуют результаты исследования с применением РЭМ.

Реакционная способность рассматриваемых материалов может быть вычислена на основе скорости выделения газообразных продуктов реакции. Для определения кинетических параметров, таких как энергия активации, предэкспоненциальный множитель и степень пре-

вращения, используются различные модели [11–13]. Уравнение Фридмана

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = \ln Af(\alpha) - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

и уравнение Озавы – Флинна – Уола

$$\ln \beta = -\ln g(\alpha) + \ln \left(\frac{kE_a}{R} \right) - 5,3305 + 1,052 \frac{E_a}{RT}, \quad (2)$$

(где α — потеря массы; t — время; A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; β — скорость нагревания; $g(\alpha)$ — интегральная функция превращения; k — константа скорости реакции, позволяют рассчитать энергию активации при растущей скорости превращения (окисления) без каких-либо предположений о модели реакции. Единственным условием применимости этих моделей является то, что изменение скорости реакции нагрева образцов не должно влиять на энергию активации [14].

Можно ожидать, что за счет увеличения поверхности образца скорость реакции будет увеличиваться по мере ее протекания [7]. Эти выводы согласуются с экспериментально полученными данными по термогравиметрическому анализу углеродных волокон. При термическом анализе были получены ТГА-кривые для углеродных волокон. Их обработка позволила установить, что реакция является одностадийной и описывается моделью автокаталитической реакции первого порядка с параметрами $\log A = -0,17$ и $E_a = 70,8$ кДж/моль, коэффициент корреляции 0,990. Экспериментальные и расчетные ТГА-кривые показаны на рис. 2, а.

Для ФФС также были получены ТГА-кривые, на основании которых был произведен расчет кинетических параметров. Затем с использованием полученных кинетических параметров были построены расчетные ТГА-кривые. Сравнение экспериментальных и расчетных кривых показано на рис. 2, б. Для ФФС характерны две стадии окисления. Стадию 1 удовлетворительно описывает модель Аврами – Ерофеева n -го порядка с $\log A = 6,36$, $E_a = 128,8$ кДж/моль. Эта

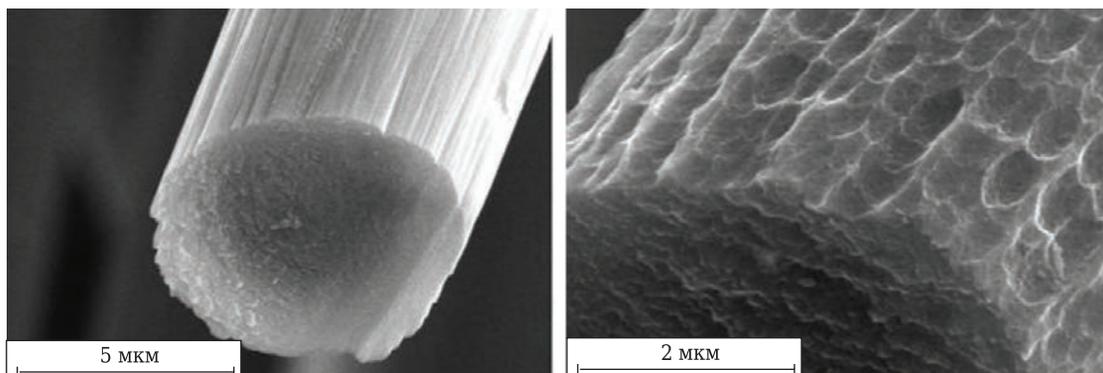


Рис. 1. РЭМ-изображения углеродных волокон: слева — исходный образец; справа — окисленный

стадия соответствует карбонизации ФФС. Стадия 2 описывается моделью реакции n -го порядка с $\log A = 18,53$, $E_a = 363,8$ кДж/моль. Стадия 2 отвечает окислению смолы и кокса, образовавшегося на стадии карбонизации. Коэффициент корреляции 0,997 (табл. 1). Процессы пиролиза и окисления являются комплексными, одновременно могут проходить несколько различных реакций, поэтому описание процесса окисления ФФС двумя стадиями не отражает в полной мере химизм процесса. Однако использовать такой подход для описания экспериментальных кривых и моделирования изменения того же параметра, который был использован в экспериментальных кривых (в данном случае потери массы), в том интервале температур, в котором проводили исходные измерения, можно. Указанные модели для каждой стадии описывают экспериментальные кривые наилучшим образом с точки зрения статистики. По рассчитанным параметрам были построены изотермы для интервала 220–300 °С с шагом 10 °С и выдержкой до 5 ч (рис. 3, а). Построенные изотермы позволяют оценить термостойкость ФФС при различных температурах.

На основании полученных кинетических параметров и знания о количестве стадий реакции окисления для каждого компонента была проведена обработка экспериментальных ТГА-кривых для композита на основе углеродных волокон и ФФС; затем были рассчитаны теоретические ТГА-кривые. Полученные в результате подбора параметры приведены в табл. 2, ТГА-

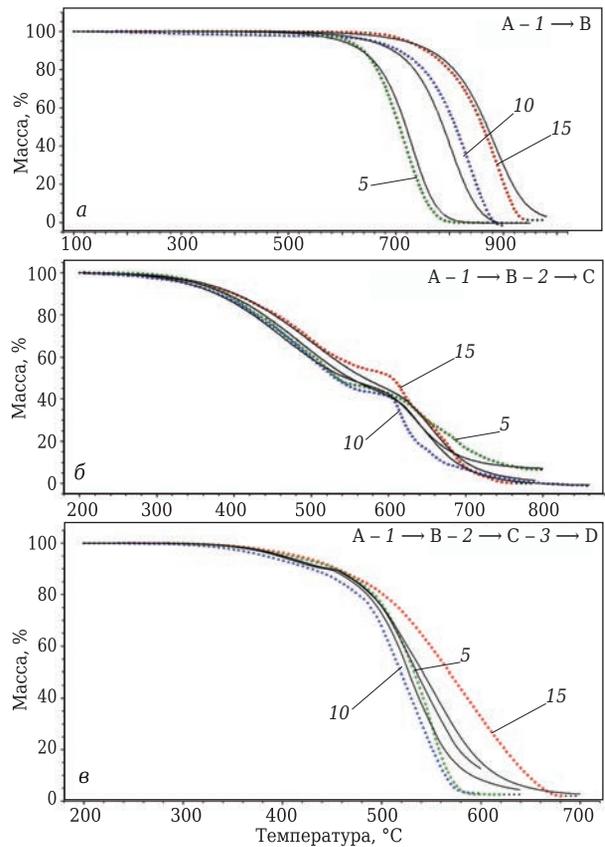


Рис. 2. ТГА-кривые для углеродных волокон (а), ФФС (б) и композита из углеродных волокон и смолы (в); цифры на кривых — скорость окисления, К/мин

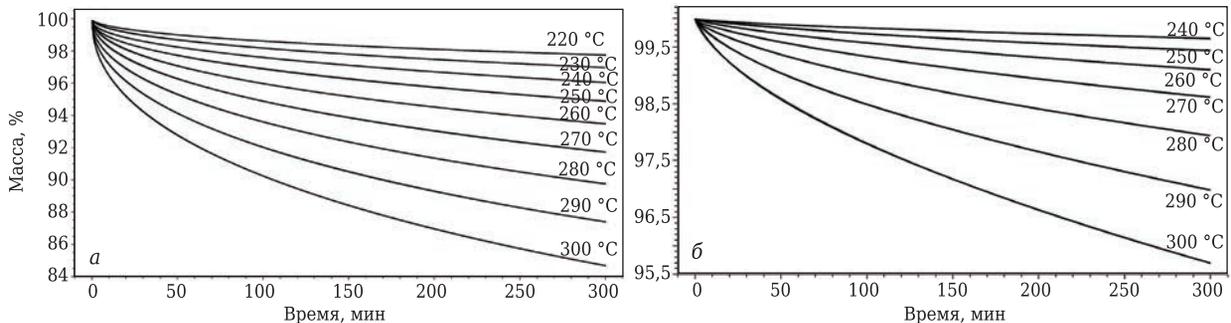


Рис. 3. Изотермы для ФФС (а) и композита (б)

Таблица 1. Кинетические параметры окисления смолы

Стадия	Модель	$\log A$	E_a , кДж/моль	Коэффициент корреляции
1	Аврами – Ерофеева	6,36	128,8	0,997
2	Реакция n -го порядка	18,53	363,8	

Таблица 2. Кинетические параметры окисления композита

Стадия	Модель	$\log A$	E_a , кДж/моль	Коэффициент корреляции
1	Аврами – Ерофеева	10,3	184,7	0,978
2	Аврами – Ерофеева	25,8	421,3	
3	Автокаталитическая 2-го порядка	12,4	230,6	

кривые показаны на рис. 2, в. Как видно из полученных кинетических параметров, реакция окисления композита происходит со значительно более высокими энергиями активации. Объяснением этому явлению может послужить тот факт, что по мере окисления ФФС происходит ее коксование, что приводит к затруднению доступа кислорода к остальной части ФФС, покрытой коксовым слоем, а также к волокнам. На основании полученных кинетических параметров для композита были рассчитаны изотермы, демонстрирующие его термостойкость в интервале 240–300 °С с шагом 10 °С при выдержке до 5 ч (рис. 3, б). Видно, что в данном интервале температур композиционный материал теряет не более 5 % исходной массы, а при 240 °С масса образца практически не изменяется (потери массы 0,5 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом:

– процесс окисления смолы сложен и состоит как минимум из двух стадий, в то время как окисление углеродных волокон укладывается в одну стадию;

– описание процесса окисления композиционного материала на основе углеродных волокон и смолы можно проводить, определяя сначала кинетические параметры окисления отдельных компонентов;

– показано, что композиционный материал на основе углеродных дискретных волокон и модифицированной ФФС при кислородном окислении при 300 °С в течение 5 ч теряет не более 5 % исходной массы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках договора между АО «НПО «СПЛАВ» и МГУ им. М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии изготовления термостойких и химически стойких композиционных компонентов трубопроводов» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G25.31.0169 от 01 декабря 2015 г.

Библиографический список

1. **Morgan, P.** Carbon fiber and their composites / *P. Morgan*. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — P. 1011–1200.
2. **Фялков, А. С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / *А. С. Фялков*. — М. : Аспект Пресс, 1997. — 718 с.
3. **Blanco, C.** The stabilization of carbon fibers studied by micro-thermal analysis / *C. Blanco, S. Lu, S. Appleyard, B. Rand* // *Carbon*. — 2003. — Vol. 41, № 1. — P. 165–171.
4. **Boehm, H.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / *H. Boehm* // *Carbon*. — 2002. — Vol. 40. — P. 145–149.
5. **Cho, D.** Microstructural evidence for the thermal oxidation protection of carbon/phenolic towpregs and composites / *D. Cho, H. Ha, Y. Lim* // *Carbon*. — 1996. — Vol. 34, № 7. — P. 163–190.
6. **Fitzer, E.** The future of carbon-carbon composites / *E. Fitzer* // *Carbon*. — 1988. — Vol. 24, № 2. — P. 163–190.
7. **Говоров, А. В.** Исследование кинетики окисления углеродных волокон различных типов / *А. В. Говоров, А. А. Галигузов, Н. А. Тихонов [и др.]* // *Новые огнеупоры*. — 2015. — № 11. — С. 34–39.
Govorov, A. Study of different types of carbon fiber oxidation kinetics / *A. Govorov, A. Galiguzov, N. Tikhonov [et al.]* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 605–609.
8. **Kimberly, A.** Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite / *A. Kimberly, T. Saliba* // *Carbon*. — 1995. — Vol. 33, № 11. — P. 1509–1515.
9. **Wong, H.** Measurement of pyrolysis products from phenolic polymer thermal decomposition / *H. Wong, J. Peck, R. Edwards [et al.]* // *AIAA SciTech*. — 2014.
10. ASTM D4102-82(2015). Standard test method for thermal oxidative resistance of carbon fibers, ASTM International : West Conshohocken, PA, 2015 (www.astm.org).
11. **Friedman, H.** Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / *H. Friedman* // *J. Polym. Sci. : Polymer Symposia*. — 1964. — Vol. 6, № 1. — P. 183–195.
12. **Ozawa, T.** A new method of analyzing thermogravimetric data / *T. Ozawa* // *Bull. Chem. Soc.* — 1965. — Vol. 38, № 11. — P. 1881–1886.
13. **Opfermann, J.** Kinetic analysis using multivariate non-linear regression / *J. Opfermann* // *J. Therm. Anal. Calorim.* — 2000. — Vol. 60. — P. 641–658.
14. **Guo, W.** Kinetics and mechanisms of non-isothermal oxidation of graphite in air / *W. Guo, H. Xiao, G. Zhang* // *Corros. Sci.* — 2008. — Vol. 50. — P. 2007–2011. ■

Получено 28.08.17

© А. В. Корчун, М. А. Трофимович,
А. А. Галигузов, А. П. Малахо, В. В. Авдеев,
Л. В. Октябрьская, 2017 г.

К. т. н. **М. А. Марков**¹ (✉), к. х. н. **А. В. Красиков**¹, к. т. н. **Д. А. Геращенко**¹,
А. Д. Быкова¹, д. т. н. **С. С. Орданьян**², **М. Л. Федосеев**¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

УДК 621.7.029

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НИКЕЛЯ

В работе проведены исследования возможности использования пористости покрытий, полученных микродуговым оксидированием (МДО), для формирования металлокерамических покрытий. Показано, что при электрохимическом никелировании МДО-покрытий возможно получение металлокерамических покрытий. За счет использования преимуществ методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования и электрохимического осаждения никеля получены функционально-градиентные металлокерамические покрытия на стальных материалах, перспективные для работы в контактных узлах трения машинных систем.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование (МДО), МДО-покрытия, холодное газодинамическое напыление (ХГДН), электрохимическое осаждение никеля.

ВВЕДЕНИЕ

Новым шагом на пути создания на алюминиевых сплавах покрытий с высокими физико-механическими характеристиками стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда [1–3]. В научной литературе метод получил название микродугового оксидирования (МДО). Сущность МДО заключается в том, что на деталь из вентильного металла (алюминий, титан, цирконий, гафний) или его сплава, расположенную в электролитической ванне, подается анодный ток, приводящий к росту толщины имеющейся на ней природной оксидной пленки. При этом существенно повышается напряжение в ванне, основной составляющей которого является падение напряжения в формирующемся оксидном слое. По достижении некоторой толщины оксида происходит электрический пробой оксидной пленки, сопровождающийся микродуговыми разрядами, которые способствуют формированию высокотемпературных модификаций оксидов. В

результате на поверхности детали образуется прочный слой керамики [1]. С применением современных методов напыления вентильных металлов (например, «холодного» газодинамического напыления) МДО позволяет формировать керамические покрытия на стальных изделиях.

В процессе МДО на аноде помимо целевых процессов, связанных с образованием оксидов алюминия, протекает реакция выделения кислорода, которая приводит к подкислению прианодного слоя. В связи с этим на поверхность детали осаждается золь метакремниевой кислоты, при термическом воздействии искровых разрядов происходит ее превращение в оксид кремния, что сопровождается образованием «налета»; в научной литературе его часто называют верхним технологическим слоем [4, 5]. Кроме того, при формировании МДО-покрытий в результате искровых пробоев неизбежно образуются поры. При неблагоприятных условиях они могут приводить к питтинговой коррозии, а также существенно ослаблять механические свойства покрытия, но также могут быть использованы для заполнения металлом и формирования композиционных покрытий.

Цель работы — исследование структуры МДО-покрытий и апробация возможности использования их структурных особенностей для получения керметных покрытий на стали.



М. А. Марков
E-mail: barca0688@mail.ru

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

МДО-покрытия наносили на плоские образцы (пластины), изготовленные из нержавеющей стали, размерами 50×20×3 мм с предварительно напыленным подслоем из алюминия толщиной 300 мкм. Алюминий наносили методом «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) с использованием порошковой смеси из следующих исходных материалов:

– порошка алюминия марки АСД 1 по ТУ 48-5-226-87 (60 мас. %), средний размер зерна 20–80 мкм;

– порошка оксида алюминия (корунда) марки 25А со средним размером зерна 40–120 мкм. Корунд является необходимой технологической добавкой. При ударе ионы частицы корунда защищают поверхность от слабо закрепившихся частиц, формируют гетерофазный поток, а также при продвижении в сопле установки предотвращают его засорение.

Для получения механической смеси порошки подвергали получасовой гомогенизации в смесителе типа «пьяная бочка». На рис. 1 показана фотография порошка для ХГДН в исходном состоянии. После гомогенизации порошки сушили и просеивали. Порошки с оптимальным размером частиц от 20 до 60 мкм использовали для ХГДН, которое проводили на установке «Димет-403». Принцип основан на том, что частицы разгоняют до высокой скорости благодаря сверхзвуковому потоку газа, вследствие чего они осаждаются из-за интенсивной пластической деформации при ударе в твердом состоянии и при температуре, значительно ниже температуры плавления распыляемого материала. При использовании установки «Димет-403» температура частиц алюминия не превышала 60 °С [6–9].

МДО-процесс осуществляли в гальванической ванне объемом 100 л при охлаждении змеевиком с проточной водой. В качестве источника тока использовали уникальную установку ИПТ-1000. Обработку поверхности детали проводили в стандартном силикатно-щелочном электролите (Na₂SiO₃ 9–12 г/л и КОН 1–3 г/л) при плотности тока 10 А/дм² в течение 1,5 ч. Никелирование после МДО проводили в специально

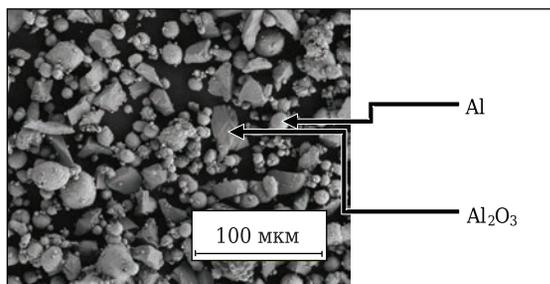


Рис. 1. Фотография порошка для ХГДН

разработанном электролите, содержащем [10] сернокислый никель (35,0–55,0 г/л), ацетат натрия (25,0–30,0 г/л), уксусную кислоту (4,5–5,0 мл/л), ларилсульфат натрия (0,1–1 г/л), pH 3,5; плотность тока 0,1–1,0 А/дм², продолжительность никелирования 1 ч.

Дисперсность порошковых материалов измеряли с применением лазерного дифракционного анализа на приборе «MalvernMastersizer 2000», морфологию и элементный состав частиц порошков и покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе TESCAN Vega. Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» («Bruker», Германия) с использованием Cu K_α-излучения в гониометрии Брега – Brentано. Для расшифровки дифрактограмм использовали базу данных PDF2 и программное обеспечение ERD Commander. Полуколичественный фазовый анализ проводили безэталоным методом с использованием «корундового числа». Локальный химический анализ проводили на энергодисперсионном микроанализаторе INCA, встроенном в электронный микроскоп «Tescan Vega». Адгезионную прочность покрытий определяли методом штифтового отрыва на разрывной машине «Instron 1000». Испытания на коррозионную стойкость проводили по ГОСТ 9.308. Микротвердость покрытий измеряли методом Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450 на микротвердомере ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Напыленное ХГДН-покрытие, как показывает анализ фазового состава, состоит в основном из алюминия, однако на дифрактограмме (рис. 2) присутствуют пики Al₂O₃. Очевидно, что источником корунда, «закрепившегося» в алюминиевой матрице, является исходная порошковая смесь. Следует отметить, что несмотря на некоторое количество корунда в покрытии оно имеет высокую адгезию к стали — порядка 60 МПа. Полученный на стали алюминиевый слой имеет

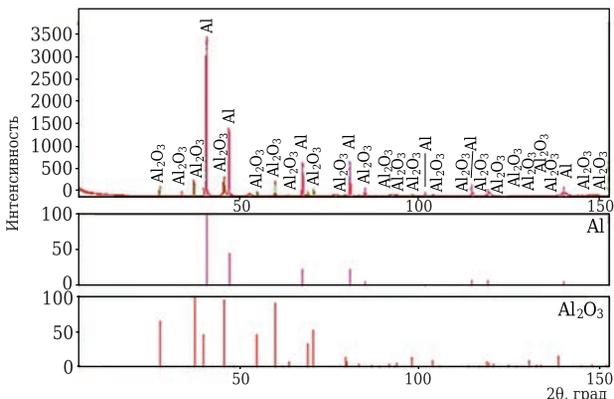


Рис. 2. Дифрактограмма напыленного алюминиевого подслоя

рельефную развитую поверхность и низкую пористость — не более 8 %. На рис. 3 показана характерная структура алюминиевого покрытия. Сквозная пористость покрытия, как показал метод наложения фильтровальной бумаги, отсутствует, что позволяет механически усилить его с помощью МДО.

Предварительные опыты по МДО на пластинах из алюминия марки А5, проведенные в силикатно-щелочном электролите в течение 1,5 ч, показывают, что повышение плотности тока приводит к интенсификации процесса, но плотность тока выше 10 А/дм² нежелательна. На рис. 4 показаны электронные изображения образцов покрытий, полученных при плотности тока 10 и 15 А/дм². При плотности тока 10 А/дм² за 1,5 ч образуется плотное покрытие, в котором имеются открытые поры (см. рис. 4, а). По сути, эти поры являются устьями плазменных каналов, в которых в процессе МДО горели электрические дуги; их образование неизбежно. Как и предполагалось, с повышением плотности тока до 15 А/дм² количество и диаметр открытых пор увеличиваются (см. рис. 4, б). Таким образом, оптимальный режим МДО алюминиевого покрытия достигается при плотности тока 10 А/дм².

Интересен фазовый состав полученного покрытия. Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 5), в покрытии присутствуют муллит состава $Al_{4,64}Si_{1,36}O_{9,68}$ и аморфная составляющая, предположительно оксид кремния. Кроме муллита, на дифрактограммах определен материал подслоя — алюминий. Это может быть обусловлено как пористостью МДО-покрытия, так и тем, что рентгеновское излучение насквозь проникает через оксидное покрытие и его энергии хватает для получения рефлекса от алюминия. Однако с учетом толщины оксидного слоя, которая не превышала 150 мкм, второй вариант объяснения маловероятен. Отсутствие оксидов алюминия в этом покрытии несколько неожиданно. По-видимому, весь окисленный в ходе МДО алюминий при термическом воздействии дуговых разрядов провзаимодействовал с соединениями кремния, благодаря чему сформировалась тугоплавкая и термически стойкая фаза муллита по всей толщине покрытия. Поверхность покрытия при плотности тока 10 А/дм² имеет характерный вид «вулканического ландшафта» с открытой пористостью до 18 % и максимальными размерами пор до 20–30 мкм (рис. 6). Однако видимые поры являются лишь устьями плазменных каналов, а конфигурация этих пор остается неясной.

Для изучения конфигурации пор в МДО-покрытиях было проведено ионное сечение образцов на глубину до 100 мкм. Как видно из рис. 7, в толще покрытий не обнаруживается сквозных поровых каналов, идущих нормально его поверхности. Вместо этого в сечении наблюдаются

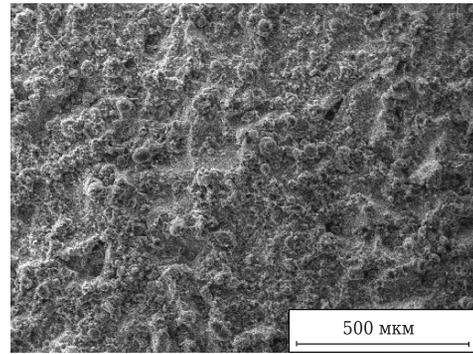


Рис. 3. Поверхность алюминиевого ХГДН-покрытия

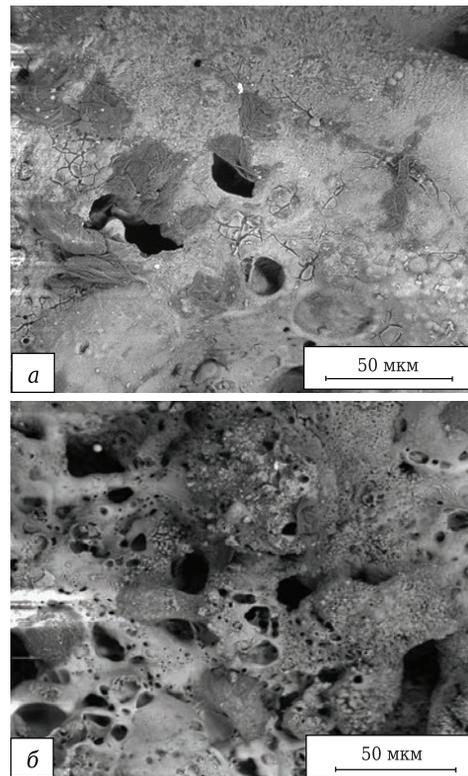


Рис. 4. Рост пористости покрытия с увеличением плотности тока на образце: а — при 10 А/дм²; б — при 15 А/дм²

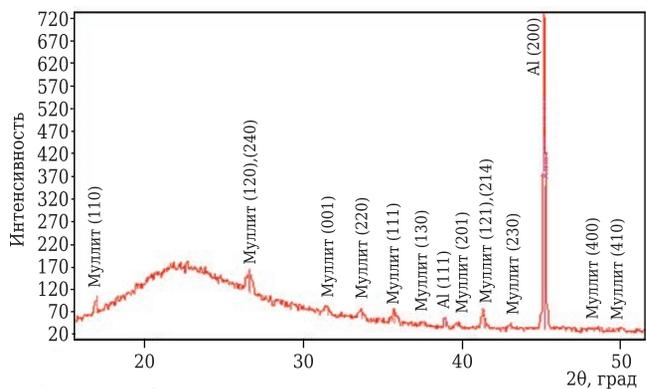


Рис. 5. Дифрактограмма МДО-покрытия

поры диаметром 5–7 мкм, которые, по-видимому, направлены под углом к поверхности покрытия. Наряду с ними в покрытии присутствуют крупные полости эллиптической формы размерами

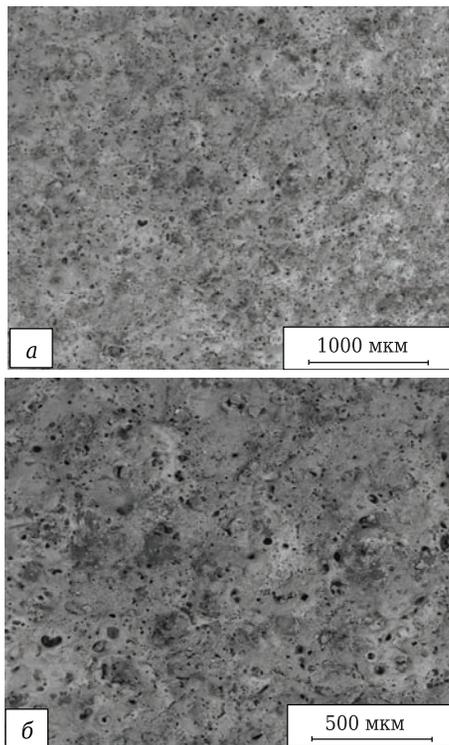


Рис. 6. Характерная структура поверхности МДО-покрытия

до 60 мкм. При этом выходов крупных пор на поверхность не наблюдается. Объяснить наличие столь крупных полостей можно слиянием нескольких хаотически ориентированных дуговых каналов в процессе МДО. Кроме того, на линии среза отчетливо наблюдается игольчатая структура, характерная для кристаллов муллита.

Для оценки возможности заполнения пор МДО-покрытия металлом методом химического осаждения заданы более жесткие условия опыта, вследствие чего отдано предпочтение синтезу покрытия с минимальным диаметром пор. Отрицательная роль этого режима заключается в том, что возникающие разряды малой мощности не приводят к синтезу высокотемпературных упрочняющих оксидов алюминия в процессе МДО. Заполнение объема сквозных пор осуществлялось с помощью электрохимического никелирования. Выбор никеля обусловлен использованием разработанного в НИЦ «Кур-

чатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» универсального электролита на водной основе, позволяющего производить никелирование стали, медных, алюминиевых и титановых сплавов без предварительной цинкатной или гидридной обработки [10].

Ацетат натрия и уксусная кислота в составе электролита создают ацетатный буфер, что позволяет эффективно поддерживать pH и предотвращать образование гидроксидов никеля в процессе осаждения. Металл осаждается непосредственно на ювенильную поверхность алюминия и стали, затем нарастает в сквозных порах МДО-покрытия, заполняя их объем. Электролит работает без диффузионных затруднений. Лаурилсульфат натрия служит для улучшения смачиваемости поверхности образца. На рис. 8 показаны характерная поверхность комбинированного покрытия с верхним МДО-слоем после никелирования и результаты энергодисперсионного анализа.

Осаждаемый в порах никель образует округлые рельефы («наросты» над поверхностью). Поры в МДО-покрытии с некоторым допущением можно считать точечными центрами роста для никеля. Поскольку катодный ток протекает не через всю поверхность, а через малую ее часть, локальная плотность тока осаждения никеля в порах достаточно велика. В этих условиях реализуется сферическая диффузия ионов никеля к центрам роста (порам), что и объясняет образование «наростов». При повышении продолжительности электроосаждения никеля происходят слияние центров роста металла и формирование сплошного никелевого слоя (рис. 9).

Таким образом, синтезированное функционально-градиентное металлокерамическое покрытие характеризуется следующими свойствами:

- исключается образование сквозных пор до стальной подложки (ответственной детали) вследствие заполнения пор никелем верхнего МДО-слоя и формирования алюминиевого подслоя на стали, что приводит к понижению скорости коррозии до 0,005–0,007 мм/год. Уменьшается открытая пористость защитного МДО-слоя до 10 %;

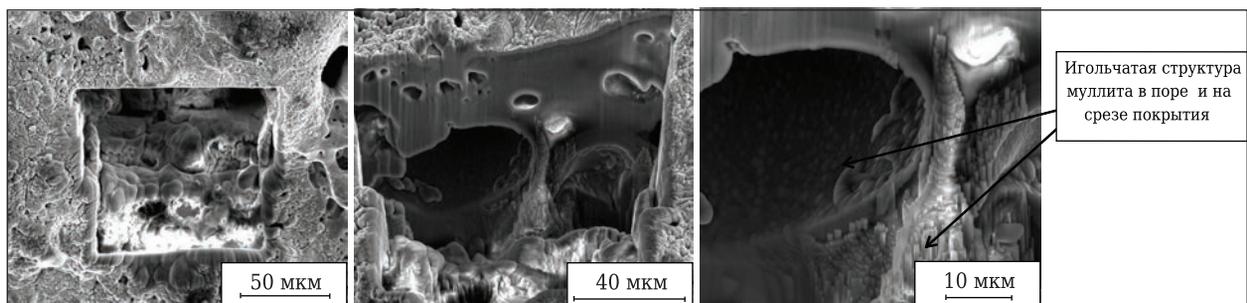


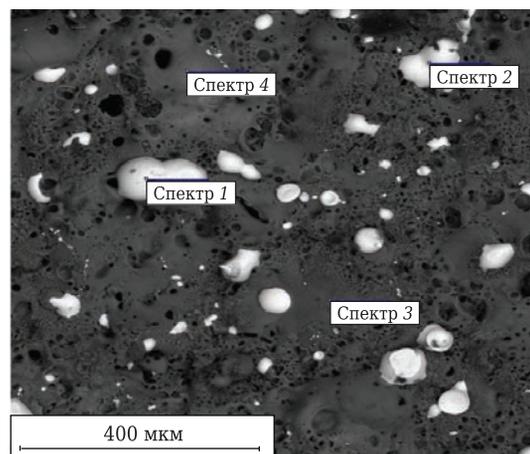
Рис. 7. Внутренняя структура МДО-покрытия

– твердость МДО-покрытия возрастает от 9 до 10 ГПа в результате заполнения концентраторов напряжений (пор) никелем;

– предполагается, что введение пластичного никеля в керамическую матрицу улучшает ее антифрикционные свойства, так как поверхность трения в покрытии становится менее шероховатой и абразивной из-за снижения пористости, а пластичный никель может играть роль «твердой смазки»;

– в дальнейшем планируется заменить осаждаемый в порах МДО-покрытия никель на сплавы, обладающие более высокими твердостью и коррозионной стойкостью. Например, показано [11], что электрохимически осажденные сплавы Ni–W обладают более высоким комплексом свойств (микротвердость 6,4–7,0 ГПа после термообработки до 12 ГПа, скорость коррозии в соляном тумане до 0,01 мм/год).

Если потребуется увеличение твердости функционально-градиентного покрытия, возможно дополнительное упрочнение нанесением поверхностного слоя TiN методом магнетронного «распыления». Такое покрытие является



Спектр	Содержание, %						
	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ni
Спектр 1	–	–	–	0,20	–	0,29	99,51
Спектр 2	–	0,70	–	2,05	–	–	97,24
Спектр 3	65,78	1,07	14,22	18,69	0,25	–	–
Спектр 4	63,83	2,03	16,24	17,89	–	–	–

Рис. 8. Характерная структура поверхности МДО-покрытия после никелирования и элементный состав его поверхности



Рис. 9. Поперечный шлиф композиционного покрытия, сформированного МДО алюминия с последующим образованием сплошного слоя никеля

стойким в среде сероводорода, а значит, может быть востребованным для работы в нефтехимической промышленности.

Исследования, проведенные авторами статьи [12], показывают, что улучшение прочностных свойств функционально-градиентного покрытия на стали можно реализовать через упрочнение алюминиевого подслоя наночастицами корунда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ионного сечения исследована пористая структура в МДО-покрытии на алюминии, сформированном в силикатно-щелочном электролите. Показано, что в толще покрытия присутствуют крупные полости размерами несколько десятков микрометров.

Исследована возможность использования пористости МДО-покрытий для формирования металлокерамических покрытий. Показано, что при электрохимическом никелировании МДО-покрытий возможно получение металлокерамических покрытий.

Показано, что введение никеля в керамическую матрицу МДО-покрытия, полученного в

силикатно-щелочном электролите, исключает образование сквозных пор.

За счет использования преимуществ методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования и электрохимического осаждения никеля получены функционально-градиентные металлокерамические покрытия на стальных материалах, перспективные для работы в контактных узлах трения механизмов машин.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004.

Библиографический список

1. **Суминов, И. В.** Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людиг [и др.]. — М. : ЭКОМЕТ, 2005. — 368 с.

2. **Хенли, В. Ф.** Анодное оксидирование алюминия и его сплавов ; пер. с англ. / В. Ф. Хенли ; под ред. В. С. Синявского. — М. : Metallurgia, 1986. — 152 с.

3. **Черненко, В. И.** Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, В. И. Снежко, И. И. Папанова. — Л. : Химия, 1991. — 128 с.

4. **Гринь, Р. Р.** Исследование пористости оксидных покрытий на алюминиевых сплавах / Р. Р. Гринь, Ф. Ф. Кутусова, Н. Ю. Дударева [и др.] // Вестник УГАТУ. — 2013. — № 8 (61). — С. 143–148.

5. **Корш, С. В.** Технология микродугового оксидирования из титановых и алюминиевых сплавов / С. В. Корш // Прогрессивные материалы и технологии. — 1993. — № 1. — С. 188, 189.

6. **Алхимов, А. П.** Холодное газодинамическое напыление / А. П. Алхимов, С. В. Клинов, В. Ф. Косарев, В. М. Фомин. — Новосибирск : Физматлит, 2010. — 536 с.

7. **Авакумов, М. Е.** Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления / М. Е. Авакумов, М. В. Руфицкий // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». — 2013. — Т. 2.

8. **Алхимов, А. П.** Метод «холодного» газодинамического напыления / А. П. Алхимов, В. Ф. Косарев, А. Н. Папырин // ДАН СССР. — 1990. — Т. 315. — С. 1062–1065.

9. **Герашенков, Д. А.** Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Д. А. Герашенков, А. Ф. Васильев, Б. В. Фармаковский, А. Ч. Машек // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 1 (77). — С. 87–97.

10. **Пат. 2543584 Российская Федерация, МПК С 25 D 3/12.** Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов / Красиков А. В., Ежов А. А. ; заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». — № 2013134110/02 ; заявл. 19.07.13 ; опубл. 10.03.15.

11. **Красиков, А. В.** Электроосаждение сплава никель – вольфрам из пиррофосфатного электролита : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03. — Санкт-Петербург, 2012. — 21 с.

12. **Марков, М. А.** Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / М. А. Марков, А. В. Красиков, А. М. Макаров [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 10. — С. 30–36. ■

Получено 20.09.17

© М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Герашенков, А. Д. Быкова, С. С. Орданьян, М. Л. Федосеев, 2017 г.

Предлагаю брошюры

«Квазиизостатическое прессование керамических изделий» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и **«Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий»** (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен на 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тигли, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru

Д. т. н. В. Н. Соков (✉)

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

УДК 666.762.11-492.3-127

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Часть 4. Определение оптимальных составов смесей*

Выбран рациональный состав смеси. Определяющими показателями принимали заданную насыпную плотность гранул при их максимальной прочности. Установлено, что на свойства изделий существенно влияет соотношение основных компонентов смеси — электроплавленного корунда, молотого технического глинозема и пенополистирола, обеспечивающих наибольший выход гранул фракций 5–10 и 10–20 мм.

Ключевые слова: высокопористый гранулированный корундовый наполнитель, вспененный полистирол, коэффициент вспенивания полистирола, глиноземопенополистирольные массы, сырьевые и обожженные гранулы.

На показатели физико-технических свойств пористого корундового наполнителя существенно влияет соотношение между основными компонентами смеси, используемыми в работе: электроплавленным корундом, молотым техническим глиноземом и пенополистиролом. Химический состав электроплавленного корунда, %: Al_2O_3 98,11–98,79, SiO_2 0,13–0,15, Fe_2O_3 0,58–1,01, Na_2O 0,27–0,45; гранулометрический состав, %: фракции крупнее 50 мкм 18–22,7, мельче 50 мкм 82–77,3. Химический состав молотого технического глинозема, %: Al_2O_3 98,54, Fe_2O_3 0,17, TiO_2 0,7; гранулометрический состав, %: фракции крупнее 10 мкм 5,7, 5–10 мкм 20,0, 3–5 мкм 8,05, 2–3 мкм 13,25, 1–2 мкм 13,7, мельче 1,0 мкм 39,3.

Суспензионный бисерный полистирол ПСВ был отсеян через сито с диаметром ячейки 0,315 мм. Для получения из ПСВ зерен выгорающей добавки (пенополистирола) его необходимо вспенить. Вспенивание гранул осуществляли при термообработке в свободном состоянии различными теплоносителями: водяным паром, горячей водой или воздухом. Минимальная температура теплоносителя должна быть несколь-

ко выше температуры стеклования полимера. В наших исследованиях вспенивание бисерного полистирола осуществляли в горячей воде при 90–97 °С. Данные по вспениванию полистирола показаны на рис. 1.

Основным требованием, предъявленным к процессу вспенивания, является его законченность, характеризующаяся объемпостоянством гранул пенополистирола при повторной термообработке. Добиться желаемого результата можно в том случае, если заканчивать вспенивание полистирола при достижении им минимальной средней плотности (максимального коэффициента вспенивания). Таким образом, как видно из рис. 1, время окончательного вспенивания полистирола в горячей воде при 90–97 °С

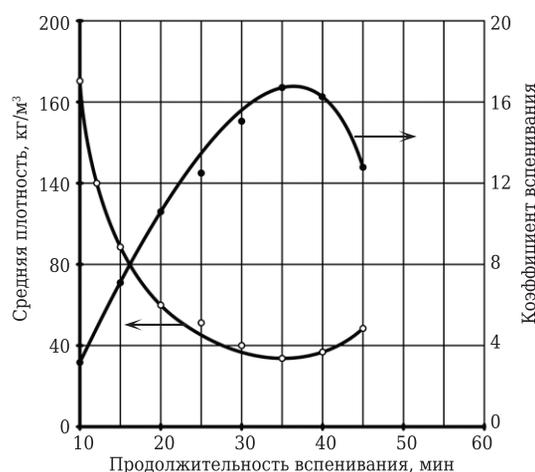


Рис. 1. Зависимости средней плотности вспененного полистирола и коэффициента вспенивания от продолжительности термообработки при 95–97 °С

* Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2017 г., часть 3 — в № 9 за 2017 г.

✉
В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

составляет 30–35 мин, что соответствует моменту установления равенства порциального давления внутри ячеек пенополистирола и атмосферного. При дальнейшем воздействии теплоносителя внутреннее давление становится ниже атмосферного, что приводит к деформации гранул, а следовательно, и к повышению их средней плотности и снижению коэффициента вспенивания.

Недовспененный полистирол при повторном вспенивании развивает усилие 0,2–0,4 МПа, поэтому в свежеформованных гранулах в процессе термообработки будут возникать внутренние напряжения, которые могут ослабить и даже разрушить сплошность структуры сырцовых гранул. Средняя плотность вспененного полистирола 35–40 кг/м³, максимальный размер зерен 0,5–1,0 мм. Сульфитно-спиртовая бражка (с.с.б.) хорошо растворяется в воде и обладает свойствами поверхностно-активных веществ. В исследованиях использовали 50 %-ный жидкий концентрат с.с.б. плотностью 1180 кг/м³.

Важнейшая задача при подборе оптимальных составов смесей для получения корундовых гранул — определение соотношений компонентов, обеспечивающих наибольший выход гранул фракций 5–10 и 10–20 мм при их максимально возможной прочности и минимальной насыпной плотности. На основные показатели свойств пористых корундовых гранул, такие

как гранулометрический состав, прочность и др., существенно влияет количество вводимой высокоогнеупорной связки — молотого технического глинозема и наполнителя — электрокорунда. Поэтому в работе были проведены исследования, направленные на определение рационального соотношения огнеупорных компонентов. На рис. 2 показано влияние содержания молотого технического глинозема на гранулируемость исходных глиноземополистирольных смесей. Модуль крупности характеризует гранулометрический состав наполнителя.

Следует отметить, что введение в качестве наполнителя электрокорунда влияет на свойства материала, и прежде всего на гранулометрический состав получаемых зерен. С увеличением содержания в гранулируемой массе крупных фракций электрокорунда наблюдается образование более крупных и малопрочных сырцовых гранул. При содержании зерен электрокорунда более 80 % растет выход несгранулировавшихся частиц (до 60 % при содержании корунда 95 %), количество которых можно сократить увеличением влагосодержания формовочной массы. Уменьшение количества наполнителя способствует улучшению гранулируемости массы и формированию наиболее плотного и прочного гранулята.

Из рис. 2, а видно, что наиболее благоприятное соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм наблюдается при введении тонкодисперсной связки в количестве 27–32 %. Дальнейшее увеличение содержания глинозема способствует образованию более мелких гранул. Данные о влиянии количества вводимой высокоогнеупорной связки на насыпную плотность, прочность и огнеую усадку корундовых сфер показаны на рис. 2, б. Температура обжига образцов 1550 °С, продолжительность выдержки при максимальной температуре 4 ч. Оптимум прочности наблюдается при введении 29,0–31,0 % тонкомолотого глинозема (см. рис. 2, б).

С увеличением или уменьшением количества глинозема прочность образцов снижается. Снижение прочности с увеличением количества глинозема объясняется тем, что с повышением содержания тонкодисперсной связки происходят раздвижка крупных зерен корундового наполнителя, образующего жесткий каркас материала, и возникновение между ними прослоек из глинозема. В результате спекания прослойки формируются из мельчайших кристаллов корунда и приобретают значительную микропористость и хрупкость. Кроме того, при этом увеличиваются усадочные деформации и появляются микротрещины, которые также ухудшают прочностные характеристики материала. Снижение прочности с уменьшением

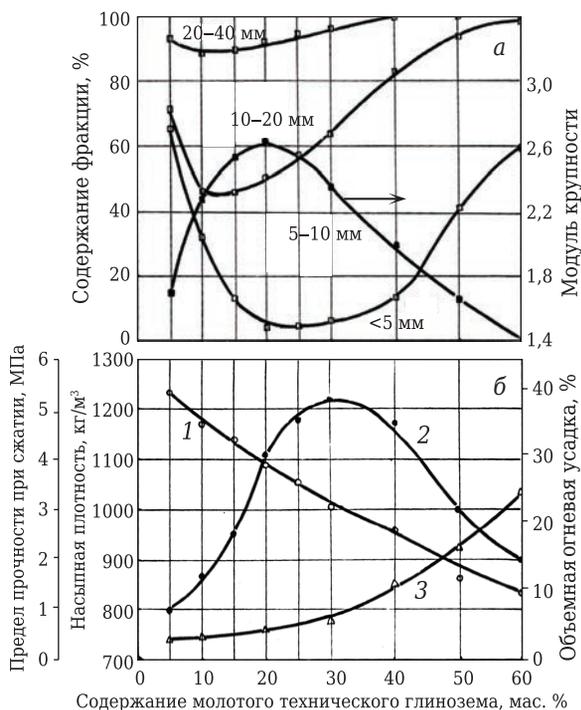


Рис. 2. Влияние содержания высокоогнеупорной связки на фракционный состав и модуль крупности сырцовых гранул (а), на насыпную плотность (1), предел прочности при сжатии (2) и огнеую усадку (3) обожженных гранул (б) при постоянных содержании пенополистирола и В/Т

количества глинозема объясняется недостатком содержания высокоогнеупорной связки, являющейся эффективным энергетическим источником спекания при данной температуре обжига. Значительное снижение огневой усадки корундового материала наблюдается при увеличении в составе глиноземополистирольной смеси крупных фракций корунда. Однако возрастание содержания количества наполнителя до 70,0 % неизбежно приводит к снижению прочности как сырьевых гранул, так и обожженных. Устранение такого недостатка потребует проведения специальных мероприятий, таких как увеличение продолжительности грануляции, повышение температуры обжига до 1750–1800 °С и т. п., что значительно усложнит технологию.

Вместе с тем основные показатели физико-технических свойств гранулированного корунда значительно зависят от содержания в исходной шихте пенополистирола. Влияние количества вводимой выгорающей добавки на гранулометрический состав, насыпную плотность и прочность легковесных гранул показано на рис. 3. Опытные образцы готовили из глиноземополистирольных масс с различным содержанием пенополистирола при постоянном содержании огнеупорных компонентов (70 % электроплавленного корунда и 30 % молотого технического глинозема) и одинаковом водотвердом соотношении (В/Т). Параметры грануляции: продолжительность 7,5 мин, угол наклона тарели 45°, частота вращения тарели 18 об/мин. Обжиг проводили при 1550 °С с выдержкой при максимальной температуре 4 ч. Увеличение содержания пенополистирола способствует некоторому уменьшению крупности получаемых гранул при одновременном снижении их насыпной плотности и прочности. При этом следует отметить, что введение в состав формовочной смеси пенополистирола в количестве, превышающем 83,0 об. %, нецелесообразно из-за недостатка связующего для создания монолитного каркаса гранулы и снижения прочности. Дальнейшее снижение насыпной плотности сфер при сохранении достаточной прочности необходимо осуществлять путем перехода к формовочным смесям на основе технического глинозема, что, однако, уменьшит термостойкость материала.

Анализ полученных данных позволил выбрать рациональные составы шихты (см. таблицу). При этом определяющими показателями являлись заданная величина насыпной плотности гранул при их максимальной прочности. Выбранные составы компонентов позволяют

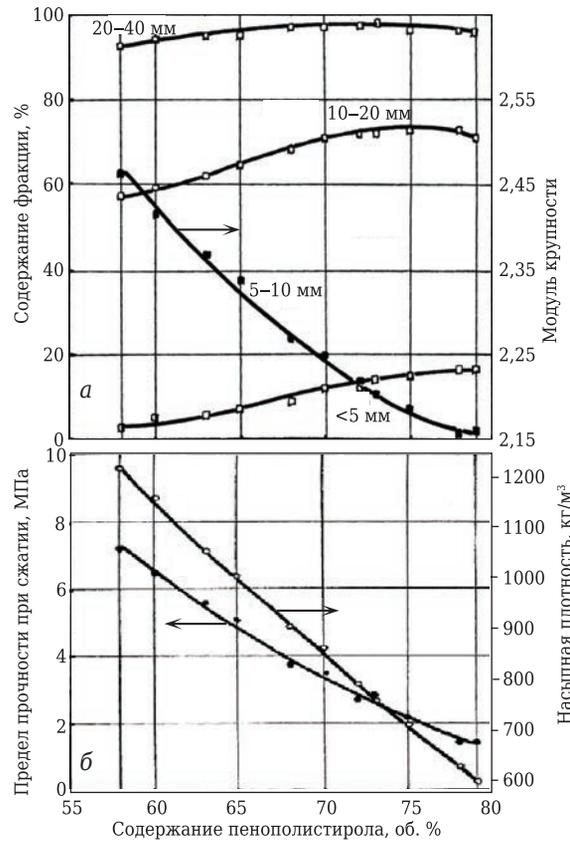


Рис. 3. Влияние содержания пенополистирола на фракционный состав и модуль крупности сырьевых гранул (а), на насыпную плотность, и предел прочности при сжатии обожженных корундовых гранул (б) при постоянных соотношении корунд : глинозем 70:30 мас. % и В/Т

Рациональные составы смеси для получения пористого корундового заполнителя

Компонент	Содержание компонента, об. %, при насыпной плотности гранул, кг/м ³		
	600	800	1000
Электрокорунд	14,7	19,6	24,5
Молотый технический глинозем	6,3	8,4	10,5
Пенополистирол	79,0	72,0	65,0

получить материалы со следующими показателями свойств:

Насыпная плотность, кг/м ³	590–620	790–810	990–1020
Предел прочности при сжатии, МПа...	1,5–1,8	2,8–3,2	5,0–5,5
Соотношение фракций 5–10 и 10–20 мм, %.....	55–58:25–27	58–62:25–27	55–60:29–32

(Продолжение следует)

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

К. т. н. **А. С. Тимофеева** (✉), к. т. н. **Т. В. Никитченко, В. Д. Шишкин**
 Старооскольский технологический институт имени А. А. Угарова
 (филиал НИТУ «МИСиС»), г. Старый Оскол, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1].001.5

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА ОГНЕУПОРНОГО БЕТОНА

Приведены результаты исследования влияния различных факторов на улучшение рабочих характеристик огнеупорного бетона. Описаны методики проведения лабораторных испытаний и их результаты по исследованию влияния различных добавок и влагосодержания на свойства огнеупорного бетона.

Ключевые слова: огнеупорный бетон, муллитовый наполнитель, муллитовая пыль, периклазовая пыль, влагосодержание, предел прочности при сжатии.

В настоящее время в развитии производства железорудной и металлургической продукции первостепенное значение имеют показатели энергетических затрат за счет снижения тепловых потерь. Одним из факторов, обеспечивающих снижение тепловых потерь, является применение современных эффективных огнеупорных материалов. Тенденции развития огнеупоров предполагают расширение ассортимента неформованных материалов, в частности огнеупорных бетонов [1, 2]. Огнеупорными бетонами называют безобжиговый композиционный материал огнеупорностью от 1580 °С и выше, состоящий из огнеупорного заполнителя, связки (вяжущего) и необходимых добавок, приобретающий заданные свойства при твердении и обладающий ограниченной усадкой при высоких температурах. В зависимости от применяемой добавки огнеупорные бетоны приобретают определенные специфические свойства: химико-минеральный состав, огнеупорность, пористость, жаропрочность, максимальную температуру применения и др. В зависимости от химико-минерального состава огнеупорного наполнителя огнеупорные бетоны подразделяются на различные типы и группы [3].

На базе лаборатории кафедры металлургии и металловедения СТИ НИТУ «МИСиС» проведены исследования влияния зернового состава наполнителя, различных добавок и массовой доли воды на прочность огнеупорного бетона. Для выполнения экспериментов была изготовлена установка (рис. 1) для формования образцов, которые подвергались последующим температурным и физическим воздействиям. В модели вибро-

пресса использовали три изложницы размерами 100×60×60 мм. Для лучшего извлечения образцов формы с одной стороны были разрезаны по высоте, а посередине соединялись через проушины с резьбой. При необходимости их можно разъединять и соединять. В качестве виброплощадки был использован вибропривод ВП-30Т. Для укрепления изложниц на столе вибропривода были закреплены две пластины из слоистого прессованного материала — гетинакса. По центру нижней пластины выполнена выемка под изложницы размерами 180×60 мм и глубиной 4 мм для того, чтобы формы были плотно закреплены.

Образцы огнеупорного бетона различного состава для испытаний подготавливали в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52541–2006 «Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний». Вначале определяли влияние зернового состава муллитового наполнителя на качество огнеупорного бетона. В качестве наполнителя использовали в основном муллитокремнеземистую бетонную смесь (МЛС-62) различного гранулометрического состава: фракций мельче 1,0, 1–3 и 3–6 мм. При формировании бетонной смеси увеличивали количество крупной фракции за счет

✉
 А. С. Тимофеева
 E-mail: uked@yandex.ru



Рис. 1. Общий вид лабораторной установки: 1 — изложницы; 2 — вибропривод ВП-30Т; 3 — пластины из гетинакса; 4 — изложница для заливки бетонной смеси (общий вид)

снижения доли средней и мелкой (табл. 1). Количество цемента во всех пробах было одинаковым. Образцы испытывали на изменение размеров при нагреве, предел прочности при сжатии в сыром виде и после обжига при 1300 °С. Определяли также число теплосмен, выдержанных испытуемым образцом до разрушения при резкой смене температур от 950 °С до температуры проточной воды. Образцы помещали в печь, разогретую до 950 °С, и выдерживали их при этой температуре не менее 30 мин. После выдержки образцы извлекали из печи и опускали в проточную воду на 3 мин. Затем выдерживали на воздухе 5 мин и снова помещали в печь. Нагрев и охлаждение происходили до тех пор, пока образцы не разрушились на два или более кусков. Из каждого вида смеси готовили 6 образцов; в табл. 1 приведены усредненные данные результатов исследования.

Применение огнеупорных бетонов требует тщательной дозировки воды и тщательного перемешивания [4]. Задача следующих испытаний заключалась в подборе оптимального количества воды при формировании огнеупорной массы. При воздействии воды на порошок цемента его составные части вступают в реакцию с водой. При этом выделяется известь и образуются нерастворимые в воде новые соединения — гидросиликаты и гидроалюминаты кальция. Связав химически часть воды, новые соединения, обладая меньшей растворимостью, выпадают из раствора в виде мельчайших кристаллов, невидимых под обычным микроскопом. Эти кристаллы срастаются, переплетаясь между собой и образуя плотное камневидное тело.

Сухая смесь состояла из 70 % МЛС-62, 5 % МКС-72 и 25 % цемента. Из сухой смеси изготавливали образцы огнеупоров с добавкой различного количества воды в соответствии с влажностью 16,67, 18,75, 20,83, 22,92 и 25 %. Полученные образцы сушили и обжигали при 800 и 1300 °С (рис. 2).

Образцы с влажностью 16,67, 22,92 и 25 % не прошли внешнюю проверку, поэтому не могли быть подвергнуты дальнейшим испытаниям, т. е. при влажности ниже 17 и выше 22 % формирование образцов становится затруднительным. Образцы с влажностью 18,75 и 20,83 % были проверены на прочность. Испытания на предел прочности при сжатии проводили согласно ГОСТ 4071.2–94 «Из-

делия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре». Результаты испытаний представлены в табл. 2, из которой видно, что увеличение влажностного содержания бетонной смеси до определенных пределов позволяет повысить прочность огнеупорного бетона.

Влияние загрязнений на прочность огнеупорного бетона исследовали при добавлении в основную огнеупорную смесь заданного количества пыли разного состава (рис. 3). При этом использовали пыль муллитовую и периклазовую огнеупоров в количестве 1,5 и 3 %. Образцы огнеупорного бетона с добавкой Al₂O₃ не выдержали извлечения из изложниц. Следовательно, введение дополнительного Al₂O₃ ухудшает связующие свойства раствора, т. е. загрязнение муллитом может значительно ухудшить качество бетонных

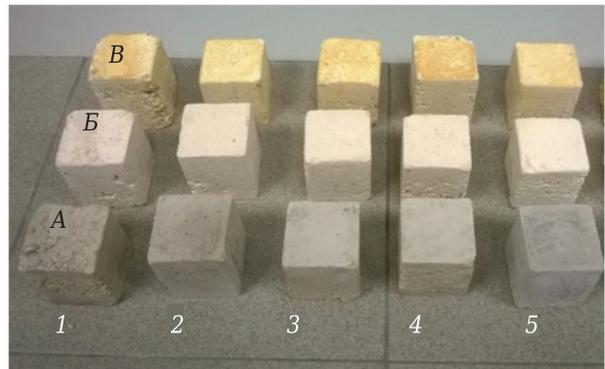


Рис. 2. Образцы огнеупорного бетона с влажностью 16,67 (1), 18,75 (2), 20,83 (3), 22,92 (4) и 25 % (5): А — образцы после сушки; Б — после обжига при 800 °С; В — после обжига при 1300 °С

Таблица 1. Характеристика образцов огнеупорного бетона с наполнителем разного гранулометрического состава (1–3)

Компонент	Состав 1	Состав 2	Состав 3
<i>Содержание компонента, %, в составах 1–3</i>			
МЛС-62 фракции, мм:			
3–6	20	30	45
1–3	30	25	20
<1	25	20	10
Цемент	25	25	25
<i>Результаты испытаний</i>			
Средневзвешенный диаметр наполнителя, мм	1,630	1,950	2,445
Средняя усадка, мм	0,53	0,55	0,60
Предел прочности образца, МПа:			
сырого	61,70	76,53	54,67
после обжига при 1300 °С	29,73	26,10	24,30
Количество теплосмен	55,33	51,67	43,33

Таблица 2. Результаты испытаний образцов огнеупорного бетона на прочность в зависимости от влажностного содержания

Влажностное содержание образца, %	Режим термообработки	Предел прочности при сжатии, МПа
18,75	Сушка при 100 °С	3,30
18,75	Обжиг при 800 °С	4,36
18,75	Обжиг при 1300 °С	4,24
20,83	Сушка при 100 °С	4,44
20,83	Обжиг при 800 °С	4,60
20,83	Обжиг при 1300 °С	4,56

смесей. Образцы огнеупорного бетона с добавкой пыли периклазового огнеупора и без него прошли внешнюю проверку, сушку и обжиг при 800 и 1300 °С (рис. 4).

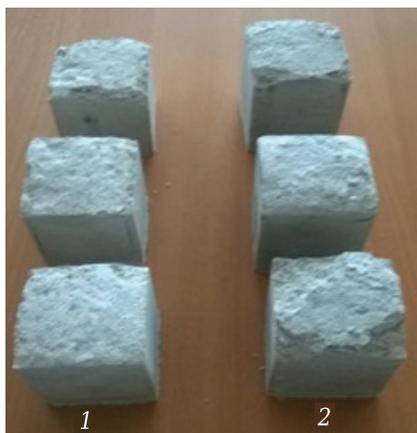


Рис. 3. Образцы огнеупорного бетона с добавкой муллитовой пыли: 1 — МЛС-62 (73,5 %), цемент Secar-72 (25 %), Al₂O₃ (1,5 %); 2 — МЛС-62 (72 %), цемент Secar-72 (25 %), Al₂O₃ (3 %)

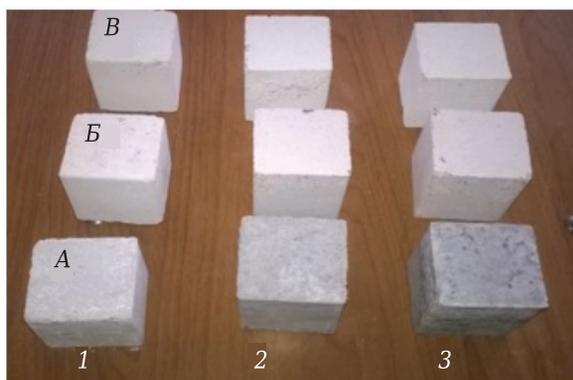


Рис. 4. Образцы огнеупорного бетона с добавкой периклазовой пыли: 1 — МЛС-62 (75 %), цемент Secar-72 (25 %); 2 — МЛС-62 (73,5 %), цемент Secar-72 (25 %), пыль периклазового огнеупора (1,5 %); 3 — МЛС-62 (72 %), цемент Secar-72 (25 %), пыль периклазового огнеупора (3 %); А — образцы после сушки при 110 °С; Б — после обжига при 800 °С; В — после обжига при 1300 °С

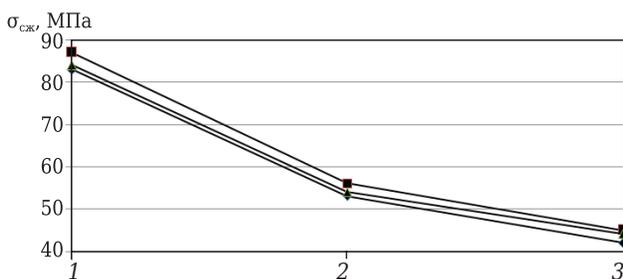


Рис. 5. Влияние добавки периклазовой пыли на предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ огнеупорного бетона: ◆ — без добавки; ■ — с добавкой 1,5 % периклазовой пыли; ▲ — с добавкой 3 % периклазовой пыли; 1 — после сушки; 2 — после обжига при 800 °С; 3 — после обжига при 1300 °С

Испытания на предел прочности при сжатии проводили согласно ГОСТ 4071.2–94 «Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре». Результаты измерений показаны на рис. 5. Добавка периклазовой пыли способствует повышению прочности огнеупорного бетона с муллитовым наполнителем; при этом количество добавки может иметь оптимум. Поскольку в работе исследовали воздействие периклазовой пыли как возможного загрязняющего компонента, можно сделать вывод, что пыль периклазового огнеупора не ухудшает качество огнеупорного бетона с муллитовым наполнителем. Напротив, периклазовая пыль может быть использована как модифицирующая добавка в огнеупорный бетон для улучшения его прочностных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния различных факторов на прочностные свойства огнеупорных бетонов показало:

- увеличение содержания крупной фракции (3–6 мм) огнеупорного наполнителя ухудшает качественные характеристики огнеупорного бетона;
- количество добавляемой воды при формировании огнеупорной бетонной смеси влияет на качество огнеупорного бетона; при этом влагосодержание имеет оптимум. Для испытываемого состава смеси наилучшие показатели были получены при влагосодержании (20±1) %;
- при попадании муллитовой пыли в огнеупорную смесь качественные показатели огнеупорного бетона ухудшаются, в то время как добавка 1,5 % периклазовой пыли способствует улучшению прочностных свойств огнеупорного бетона с муллитовым наполнителем.

Исследование выполнено в рамках государственного задания 11.1298.2017/ПЧ.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Конкуренция на металлургическом рынке — двигатель конкуренции на огнеупорном рынке / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 3–17.
2. Гришпун, Е. М. Огнеупорные изделия и массы ОАО «Динур» / Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский, Е. В. Беклемишев, Л. А. Карпец // Новые огнеупоры. — 2011. — № 8. — С. 16–23.
3. Семченко, Г. Д. Неформованные огнеупоры : уч. пособие / Г. Д. Семченко. — Харьков : НТУ «ХПИ», 2007. — 304 с.
4. Аксельрод, Л. М. Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122. ■

Получено 22.08.17

© А. С. Тимофеева, Т. В. Никитченко, В. Д. Шишкин, 2017 г.

Д. т. н. В. В. Кузин (✉), к. т. н. С. Ю. Фёдоров, д. т. н. С. Н. Григорьев

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

УДК 666.3:546.281'261]:[621.923.4:621.921.34

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА КРОМОК КОЛЕЦ ПАРЫ ТРЕНИЯ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ТОРЦЕВЫХ УПЛОТНЕНИЙ НАСОСОВ

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

Ключевые слова: SiSiC-керамика, алмазное шлифование, дефекты, выкрашивание, морфология кромок.

ВВЕДЕНИЕ

Торцевое уплотнение является ответственным узлом центробежного насоса, обеспечивающим герметизацию вращающегося вала при перекачке разных жидкостей, в том числе с повышенной химической активностью и высоким содержанием абразивных частиц [1, 2]. Качество изготовления деталей торцевого уплотнения должно гарантировать длительный ресурс безотказной работы центробежного насоса и малую утечку перекачиваемой среды даже в условиях экстремальной эксплуатации: при давлении более 50 МПа, температуре выше 500 °С, скорости скольжения в паре трения выше 100 м/с [3]. Эффективность торцевого уплотнения во многом зависит от его конструкции, материалов и качества изготовления деталей, и прежде всего колец пары трения [4].

В настоящее время для изготовления колец пары трения все более широкое применение находит керамика из карбида кремния [5], обладающая высокой твердостью, прочностью, износостойкостью, термостойкостью и низким коэффициентом трения [6]. За счет этих свойств пара трения карбид кремния – карбид кремния обеспечивает требуемые эксплуатационные характеристики центробежных насосов при перекачке жидкостей с повышенной абразивной способностью. К качеству изготовления этих колец предъявляют высокие требования по точности, плоскостности, перпендикулярности, шероховатости рабочих поверхностей и качеству поверхностного слоя [2]. Однако при реализации этих требований возникает ряд технологических про-

блем, связанных с недостаточной изученностью процесса алмазного шлифования керамики из карбида кремния и отсутствием рекомендаций по контролю качества произведенных керамических колец. Частично эти проблемы изучены и проанализированы, определены возможные пути обеспечения качества поверхности образцов из карбидкремниевой керамики при шлифовании [7–14]. Однако решение этой центральной задачи не подкреплено рекомендациями по обеспечению качества кромок образцов из этой керамики, что не позволяет выполнить ряд конструктивных требований к керамическим кольцам. Более того, кромки керамических деталей являются областями интенсивного зарождения трещин при эксплуатации, которые часто приводят к локальному или полному разрушению деталей [15, 16].

В работе поставлена задача — исследовать влияние режимов алмазного шлифования образцов керамики из карбида кремния на дефектность их кромок для формирования системы технологического обеспечения качества при изготовлении колец пары трения для торцевых уплотнений центробежных насосов. Настоящая статья, в которой описаны результаты проведенной работы, завершает цикл публикаций по исследованию дефектности кромок образцов из разных керамических материалов после алмазного шлифования [17–19].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования выполняли по усовершенствованной методике [17–19] с использованием колец ($D \times d = 70 \times 30$ мм) толщиной 12 мм из карбидкремниевой керамики, изготовленных по технологии реакционной спекания (SiSiC-керамика). Физико-механические свойства керамики: предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ 390 МПа,



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

трещиностойкость K_{Ic} 4,0 МПа·м^{1/2}, плотность ρ 3,05 г/см³, твердость 92 HRA. Структура SiSiC-керамики сформирована прочно скрепленными в «непрерывный каркас» зернами первичного карбида кремния, достигающими размера 50 мкм при их среднем размере 20–30 мкм. Между крупными зернами первичного карбида кремния равномерно распределена многокомпонентная фаза, сформированная плотноупакованными зернами вторичного карбида кремния, чистого кремния, углерода и примесями. Соотношение первичного карбида кремния и многокомпонентной фазы составляет 85 : 15 %.

Образцы для исследований вырезали из колец на станке модели ATM BRILLANT 230 с использованием алмазного отрезного круга. Из каждого кольца вырезали 6 образцов в форме кольцевого сегмента с углом 60° по схеме, показанной на рис. 1, а. Образцы шлифовали на станке ОШ-440 с использованием алмазного круга 1А1В2-01 100 % АС6 160/125 и смазочно-охлаждающей жидкости. Режимы шлифования: продольная подача $S_{пр} = 5 \div 15$ м/мин, поперечная подача $S_{поп} = 0,5 \div 1,5$ мм/ход, глубина шлифования $t = 0,01 \div 0,05$ мм. Скорость круга во всех экспериментах оставалась постоянной, $v_{кр} = 30$ м/с.

На образцах выделяли четыре боковые поверхности П1, П2, П3 и П4, которые при пересечении со шлифованной поверхностью (ШП) образовывали кромки К1, К2, К3 и К4 (рис. 1, б). Образцы устанавливали на столе шлифовального станка, ориентиру-

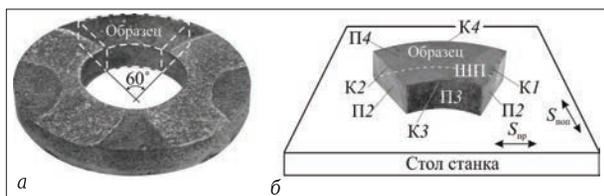


Рис. 1. Схема установки образца на столе шлифовального станка

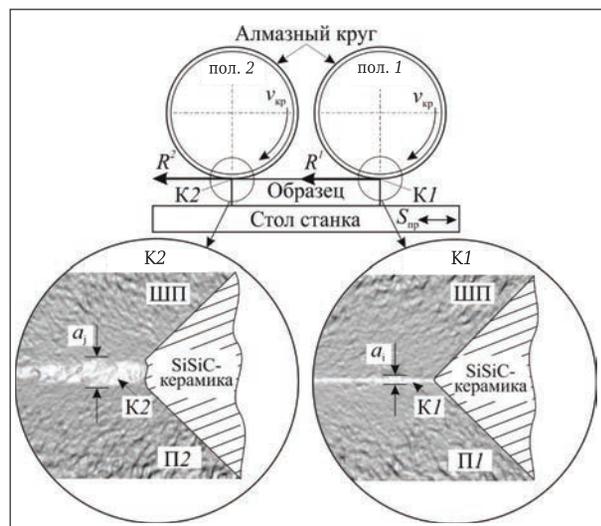


Рис. 2. Схема шлифования и визуализация выкрашиваний на кромках К1 и К2

вав их относительно продольной ($S_{пр}$) и поперечной ($S_{поп}$) подачи. Противоположные кромки, расположенные параллельно направлению продольной подачи стола станка, обозначены К1 / К2, а радиусные кромки, расположенные параллельно направлению поперечной подачи, — К3 / К4.

Дефектность кромок, образованных шлифованной поверхностью (ШП) и боковыми поверхностями П1, П2, П3 и П4 образцов, характеризовали шириной a выкрашиваний и углом β скалывания (рис. 2). Значения a и β измеряли на приборе «MikroCAD premium» на всей длине кромок с интервалом 0,3 мм. Среднее значение ширины выкрашиваний на каждой кромке рассчитывали по результатам 200 измерений (40 измерений на каждом образце \times 5 образцов). Морфологию поверхности выкрашиваний на кромках образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований анализировали морфологию боковых поверхностей образцов, учитывая разные технологические процессы их формирования. Установлено, что поверхности П1 и П2 после алмазной резки имели весьма развитый рельеф, являющийся традиционным для этого вида обработки. На хаотично чередующихся участках с развитым (шагреновым) и сглаженным (глянцевым) рельефами присутствуют четко выраженные дугообразные риски от отрезного круга. На поверхностях имеются многочисленные дефекты разных формы и размеров. Поверхности П3 и П4, сформированные при спекании колец, образованы гладкой пленкой, на которой имеется большое число возвышенностей и углублений. На боковых поверхностях возвышенностей присутствуют многочисленные трещины, а на отдельных возвышенностях имеются кратеры с кристаллическими включениями.

Анализ состояния кромок образцов SiSiC-керамики после шлифования, выполненный на втором этапе исследований, показал минимальное число дефектов на кромках К3 и К4 и высокую дефектность кромок К1 и К2 из-за присутствия на них многочисленных выкрашиваний разной ширины. На кромках К3 и К4, образованных пересечением ШП с боковыми поверхностями П3 и П4 после спекания, обнаружены единичные выкрашивания шириной до 15 мкм, которые не нарушают их целостность и правильную геометрическую форму. Размер этих выкрашиваний свидетельствует об отсутствии вырывов целых зерен первичного SiC из-за их прочного удержания в каркасе поверхностной пленкой, не ослабленной дефектами, образующимися в поверхностном слое керамики при алмазном шлифовании. Образование единичных выкрашиваний на этих кромках можно связать с частичным разрушением круп-

ных зерен SiC в результате ударного воздействия на них единичных алмазных зерен. Разница в степени дефектности кромок К3 и К4 не выявлена.

Кромки К1 и К2, образованные пересечением ШП с П1 и П2 после алмазной обработки, являются весьма дефектными, причем ширина выкрашиваний на этих кромках изменяется в широком диапазоне. На размер выкрашиваний существенно влияют напряженно-деформированное состояние локальных объемов керамики на кромках образца при входе (выходе) алмазного круга в контакт с ним, а также режим шлифования. Последовательно проанализируем эти факторы.

Установлено, что ширина выкрашиваний на кромке К1 значительно меньше, чем на кромке К2 (см. рис. 2); столь существенная разница становится понятной при анализе схемы шлифования, показанной на рис. 2. Алмазный круг, вращающийся по часовой стрелке, входит в контакт с образцом SiSiC-керамики, закрепленным на столе станка, движущемся первоначально слева направо и на обратном (реверсивном) ходе справа налево. На первом проходе алмазный круг входит в контакт с образцом по кромке К1 в положении 1 (пол. 1) и выходит из контакта с ним по кромке К2 в положении 2 (пол. 2). На обратном проходе круг входит в контакт с образцом в пол. 2 и выходит из контакта в пол. 1. При этом на кромках К1 и К2 формируются принципиально разные напряженно-деформированные состояния локальных объемов керамики под действием тангенциальной силы R шлифования.

Под действием силы R^1 в локальном объеме керамики на кромке К1 образца в пол. 1 формируются сжимающие напряжения, которые эффективно воспринимаются керамическими материалами. При этом средняя ширина выкрашиваний составляет a_i . В локальном объеме керамики на кромке К2 образца в пол. 2 под действием R^2 формируются растягивающие напряжения из-за отсутствия опоры у «крайних» зерен в керамике. Эти напряжения оказывают крайне негативное воздействие на керамические материалы и приводят к зарождению и интенсивному росту трещин в их локальных объемах. Усиливает отрицательную роль растягивающих напряжений эффект вырыва крайних зерен из керамического каркаса. Результатом этой совокупности факторов является образование на кромке К2 выкрашиваний размером a_j , многократно превосходящим размер выкрашиваний a_i на кромке К1. Аналогичные явления происходят при реверсивном перемещении образцов.

В детализированном виде морфология кромки К1 и К2 показана

на рис. 3. Видно, что на кромке К1 имеются многочисленные выкрашивания минимальных размеров, что придает ей «зазубренный» рельеф. Анализ профилограмм разных участков кромки К1 позволил идентифицировать выкрашивания как 1 — единичный скол вдоль боковой поверхности; 2 — совокупность мелких сколов; 3 — единичный скол вдоль ШП. Угол скалывания этих выкрашиваний изменяется в диапазоне $\beta = 45\div 60^\circ$ (см. рис. 3, а). Морфология кромки К2 имеет принципиально другой вид, чем у кромки К1. Кромка К2 характеризуется чередованием крупных выкрашиваний размерами до 150 мкм. Выкрашивания на кромке К2 можно определить как 4 — совокупность мелких сколов, образующих округление кромки; 5 — крупные сколы со сглаженной поверхностью; 6 — крупные сколы с развитой поверхностью (см. рис. 3, б). Эти выкрашивания характеризуются $\beta = 35\div 70^\circ$.

Интенсификация режима шлифования не оказывает существенного влияния на морфологию кромок К1 и К2 и угол скалывания β , но значительно увеличивает ширину выкрашиваний на них. Влияние режимов шлифования на среднюю ширину a выкрашиваний на кромках К1 и К2 показано на рис. 4. Установлено, что с увеличением S_{np} в диапазоне 5–15 м/мин ($S_{поп} = 0,8$ мм/ход, $t = 0,04$ мм) a повышается от 36 до 53 и с 88 до 100 мкм на К1 и К2 соответственно (см. рис. 4, а). При увеличении $S_{поп}$ в диапазоне 0,5–1,5 мм/ход ($S_{np} = 12$ м/мин, $t = 0,04$ мм) a возрастает от 32 до 40 и от 80 до 95 мкм на К1 и К2 соответственно (см. рис. 4, б). С повышением t в диапазоне 0,01–0,05 мм ($S_{np} = 12$ м/мин, $S_{поп} = 0,8$ мм/ход) a увеличивается от 35 до 46 и от 85 до 94 мкм на К1 и К2 соответственно (см. рис. 4, в). Физическая природа столь существенной разницы в значениях средней ширины выкрашиваний на кромках К1 и К2 образцов SiSiC-керамики базируется на действии разных ведущих механизмов формирования морфологии этих кромок. Этот тезис иллюстрируют микрофотографии, показанные на рис. 5.

Ведущим механизмом формирования морфологии кромки К1 является разрушение много-

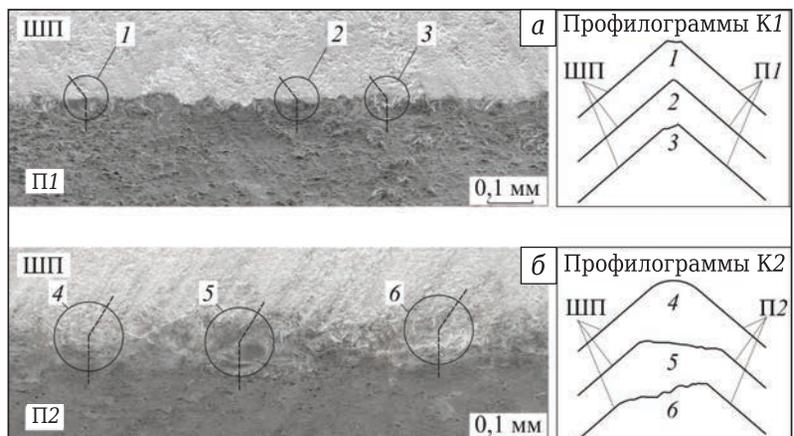


Рис. 3. Морфология и профилограммы кромок К1 (а) и К2 (б)

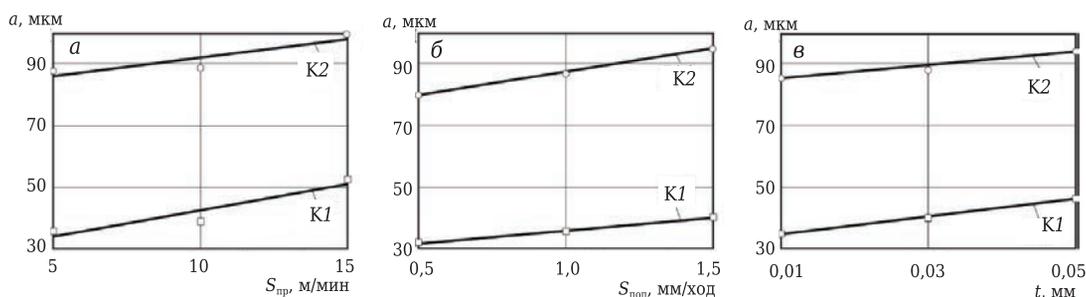


Рис. 4. Влияние $S_{пр}$ (а), $S_{поп}$ (б) и t (в) на среднюю ширину a выкрашиваний на кромках K1 и K2

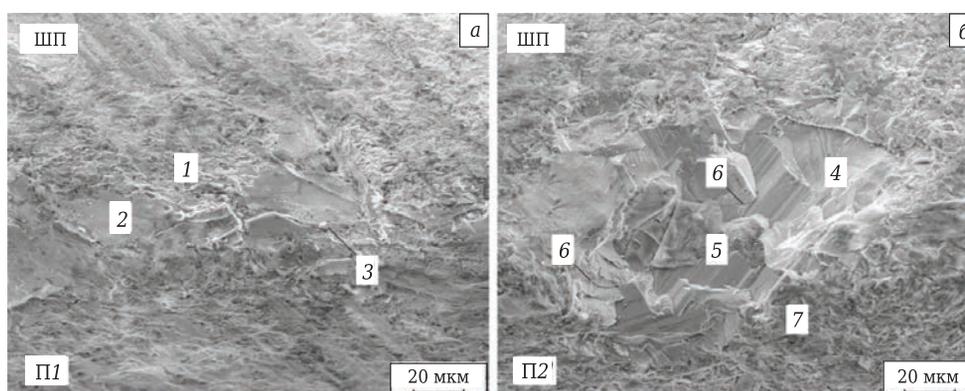


Рис. 5. Характерные фрагменты кромок K1 (а) и K2 (б)

компонентной фазы 1 при межкристаллитном развитии трещин (см. рис. 5, а). Области, образовавшиеся под действием этого механизма, имеют хаотичный морфологический рисунок, сравнимый с исходной структурой SiSiC-керамики. Эти области, как правило, обрамляют разрушенные вершины зерен первичного SiC в виде фасетчатых сколов 2, размеры которых в 1,5–2,0 раза меньше среднего размера зерен SiC. Вокруг фасетчатых сколов обнаружены разнонаправленные трещины 3 со стохастической траекторией роста. Это свидетельствует о том, что ведущий механизм сопровождается фрагментарным разрушением крупных зерен SiC при образовании кромки K1 образцов SiSiC-керамики.

Формирование более развитой морфологии кромки K2 происходит за счет образования поверхностных сколов, размеры которых значительно больше, чем размеры зерен первичного SiC (см. рис. 5, б). Боковые поверхности этих сколов 4 и остаточные фрагменты 5 разрушенного зерна имеют правильную огранку. На дне поверхностных сколов собираются осколки зерен, диспергированных при шлифовании. Это свидетельствует о том, что ведущий механизм формирования морфологии кромки K2 основан на вырывах частично или полностью разрушенных поверхностных зерен первичного SiC в условиях транскристаллитного роста трещин б. Вторичным механизмом, задействованным в образовании морфологии кромки K2, является хрупкое разрушение многокомпонентной фазы 7, прилегающей к частично или полностью разрушенным зернам SiC. Дополнительную развитость рельефа кромке K2 прида-

ет разнонаправленность остаточных фрагментов 5 разрушенного зерна и разнообразный морфологический рисунок их поверхностей. Выявлены гладкие поверхности, ступенчатые поверхности, поверхности со столбчатыми выступами и впадинами, а также поверхности с ручьистым узором.

Обобщение выявленных особенностей морфологии кромок образцов SiSiC-керамики после шлифования свидетельствует о высокой сложности явлений, происходящих при высокоскоростном контакте алмазного круга с крупнозернистой поверхностью этой керамики. Специфика этих явлений определяется многочисленными факторами, среди которых особое место занимают силовые нагрузки, определяемые режимом шлифования. Следует отметить, что эти специфические явления не характерны для процесса шлифования керамических образцов на основе оксида алюминия, диоксида циркония и нитрида кремния [17–19]. Этот факт свидетельствует о значительном влиянии структуры керамики на состояние ее поверхностного слоя после шлифования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований образцов, вырезанных из колец, изготовленных из карбидкремниевой керамики по технологии реакционного спекания, установлено, что кромки образцов SiSiC-керамики имеют высокую дефектность после алмазного шлифования. На морфологию кромок, а также форму и размеры выкрашиваний существенно влияют состояние боковых поверхностей образца, напряженно-

деформированное состояние локальных объемов керамики на кромках образца, сформированное под действием нагрузок, генерируемых в зоне контакта алмазного круга с обрабатываемой поверхностью, и режимы шлифования.

Выявлено, что на кромках К3 и К4, образованных на пересечении ШП с П3 и П4, не подвергавшимися механической обработке после спекания керамических колец, зафиксировано минимальное число выкрашиваний. Наиболее интенсивное появление выкрашиваний обнаружено на кромках К1 и К2, образованных на пересечении ШП с П1 и П2, которые были сформированы в результате алмазного резания. На кромке К1 имеются многочисленные выкрашивания минимальных размеров, что придает ей «зазубренный» рельеф. Угол скалывания этих выкрашиваний $\beta = 45\div 60^\circ$. Кромка К2 характеризуется развитой морфологией, сформированной чередующимися крупными выкрашиваниями размерами до 150 мкм и $\beta = 35\div 70^\circ$. Средняя ширина выкрашиваний на кромке К1 в 2,0–2,5 раза меньше, чем на кромке К2.

Библиографический список

1. **Баткис, Г. С.** Торцевые уплотнения нового поколения для центробежных и винтовых компрессоров / Г. С. Баткис, Н. М. Лившиц, В. К. Хайсанов [и др.] // Вестник казанского технологического университета. — 2010. — № 9. — С. 408–417.
2. **Кириллов, Н. П.** Конструкции торцовых уплотнений для вращающихся валов центробежных насосов систем заправки ракет / Н. П. Кириллов, В. В. Буренин, В. И. Полянский [и др.] // Вестник московского автомобильно-дорожного государственного технического университета (МАДИ). — 2012. — № 1. — С. 18–22.
3. **Голубев, А. И.** Торцевые уплотнения вращающихся валов / А. И. Голубев. — М.: Машиностроение, 1974. — 212 с.
4. ОСТ 26-06-1493–87. Уплотнения торцевые валов насосов. Типы. Основные параметры и размеры.
5. **Душко, О. В.** Композиционные износостойкие материалы на основе карбида кремния / О. В. Душко, А. П. Уманский, Д. О. Пушкарев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2005. — № 2. — С. 22–24.
6. **Параносенков, В. П.** Конструкционные материалы на основе самосвязанного карбида кремния / В. П. Параносенков, А. А. Чикина, М. А. Андреев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 37–40.
7. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности SiSiC-керамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 179–185.
8. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with SiSiC-ceramic surface condition journal / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 214–219.
9. **Dai, Jianbo.** The influence of grain geometry and wear conditions on the material removal mechanism in silicon carbide grinding with single grain / Jianbo Dai, Honghua Su, Hao Hu [et al.] // Ceramics International. — 2017. — Vol. 43, № 15. — P. 11973–11980.
10. **Agarwal, Sanjay.** Optimizing machining parameters to combine high productivity with high surface integrity in grinding silicon carbide ceramics / Sanjay Agarwal // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 15. — P. 6244–6262.
11. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / V. Kuzin // Key Engineering Materials. — 2012. — Vol. 496. Precision Machining. — P. 127–131.

Интенсификация режима шлифования приводит к увеличению среднего значения ширины выкрашиваний на всех кромках образцов SiSiC-керамики. В наибольшей степени этот эффект проявляется на кромках К1 и К2. С увеличением $S_{пр}$ от 5 до 15 м/мин значение a увеличивается на К1 в 1,5 раза, на К2 в 1,1 раза. Увеличение $S_{поп}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход приводит к возрастанию a в 1,2 раза на обеих кромках образцов. Увеличение t от 0,01 до 0,05 мм приводит к возрастанию a в 1,3 и 1,1 раза на кромках К1 и К2 соответственно.

Систематизированные результаты этих экспериментальных исследований использованы для формирования системы технологического обеспечения качества при изготовлении колец пары трения из SiC для торцевых уплотнений центробежных насосов.

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).

11. **Zhang, Quanli.** Surface generation mechanism of WC/Co and RB–SiC/Si composites under high spindle speed grinding (HSSG) / Quanli Zhang, Suet To, Qingliang Zhao [et al.] // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2016. — Vol. 56. — P. 123–131.
12. **Cao, Jianguo.** Material removal behavior in ultrasonic-assisted scratching of SiC ceramics with a single diamond tool / Jianguo Cao, Yongbo Wu, Dong Lu [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2014. — Vol. 79. — P. 49–61.
13. **Душко, О. В.** Алмазное шлифование карбидокремниевой керамики для машиностроения / О. В. Душко, В. М. Шумячер. — Волгоград: ВолгГАСУ, 2009. — 80 с.
14. **Zhang, Quanli.** Amorphization and segregation based surface generation of reaction-bonded Si/SiC composites under micro grinding / Quanli Zhang, Suet To, Qingliang Zhao [et al.] // International Journal of Machine Tools and Manufacture. — 2015. — Vol. 95. — P. 78–81.
15. **Kuzin, V.** Designing of detailstating into account degradation of structural ceramics at exploitation / V. Kuzin, S. Grigor'ev, M. Volosova, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 268–271.
16. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigor'ev, S. Fedorov, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.
17. **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.
18. **Kuzin, V. V.** Features of Al_2O_3 -TiC-ceramic specimen edge morphology formation during diamond grinding / V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 319–323.
19. **Кузин, В. В.** Закономерности формирования морфологии кромок образцов Y-TZP-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 7. — С. 63–65.
20. **Кузин, В. В.** Уровень дефектности кромок образцов Si_3N_4 -керамики после алмазного шлифования / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 65–68. ■

Получено 25.10.17

© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев, 2017 г.



ТЕРМООБРАБОТКА

«ТЕРМООБРАБОТКА-2017» — УСПЕХИ ПРОШЕДШЕЙ ВЫСТАВКИ

18–20 сентября 2017 г. в павильоне № 7 ЦВК «Экспоцентр» прошла 11-я международная специализированная выставка «Термообработка-2017» при поддержке Международной федерации термообработки и модифицирования поверхности — IFHTSE и Российского общества металловедения и термообработки.

Основным достижением проекта в 2017 г. стало рекордное количество экспонентов: всего в выставке приняли участие 110 компаний из 10 стран мира (Россия, Беларусь, Германия, Австрия, Италия, Китай, Польша, Словения, Франция, Швейцария). Среди участников 25 новых фирм, из которых 13 — российские производители.

Помимо традиционно демонстрируемых на выставке промышленных печей, физико-термического и химико-термического оборудования, посетителям были представлены: оборудование для автоматизации, температурные и технологические контроллеры, тиристоры и реле; изделия из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), графит и изделия из них; вакуумное и индукционное оборудование; муфельные печи и сушильное оборудование; оборудование для лабораторий, испытательные климатические камеры; измерительные и управляющие системы для термообработки; металлургическое оборудование; термопреобразователи и системы мониторинга температурного поля печи; производство нагревательных элементов, систем нагрева и материалов сопротивления; диагностика промышленного оборудования, неразрушающий контроль, аналитический контроль; стальное жаропрочное литье и армирующие элементы футеровки, жаропрочная оснастка; закалочные жидкости и смазочные материалы.

Кроме образцов оборудования, посетители могли ознакомиться с новейшими мировыми исследованиями в рамках двухдневной конференции «Инновационные методы термообработки».

В 2017 г. выставку посетили 2830 специалистов из России и СНГ. Это руководители и специалисты ведущих производственных предприятий металлургической, авиационно-космической, машиностроительной, оборонной отраслей, а также других промышленных предприятий, исследовательских и образовательных учреждений. Участники отмечают, что выставка «Термообработка» ежегодно собирает уникальный состав посетителей — только целевые заказчики, что подтверждено Свидетельством аудиторской проверки статистических показателей выставочного мероприятия, согласно которому количество посетителей-специалистов составляет 98 % общего числа всех участников.

Впервые в истории международного промышленного сотрудничества Москва выбрана в качестве площадки для проведения самого важного и авторитетного мирового форума материаловедов-практиков — 26-го Международного конгресса IFHTSE по термообработке и модифицированию поверхности. В рамках подготовки к этому мероприятию на прошедшей выставке был подписан меморандум о взаимодействии с Пекинским институтом механических и электрических технологий. Конгресс пройдет параллельно выставке «Термообработка-2019» 17–19 сентября 2019 г. Приглашаем компании и специалистов отрасли принять участие в подготовке к этому важнейшему мероприятию.

Кроме того, открыта регистрация экспонентов для участия в 12-й Международной выставке «Термообработка-2018», которая пройдет 2–4 октября в ЦВК «Экспоцентр», павильон № 7, залы 1–2. Приглашаем к участию в выставке «Термообработка-2018».



Подробную информацию о прошедших и готовящихся выставках можно найти на сайте www.htexporus.ru

ABSTRACTS

UDC 669.1:666.76.001.8

Iron and steel industry, refractory materials: reality and estimates

Aksel'rod L. M. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 3–13.

The analysis, trends and prospects of the refractory materials production and consumption's development are shown in the article versus the iron and steel industry condition and development which is the primary user of these materials. The refractory materials production in China is described, as well as the behavior and movement of both the raw material supply for export, and of the key raw materials price's management are presented. The development of the China's refractory industry is analyzed, and the growth directions are predicted for the refractory industry of both China and Russia. Ill. 4. Ref. 35. Tab. 4.

Key words: refractory materials, steel production, raw materials, refractory production, competition, prospects, aggregate cost of refractory possession.

UDC 666.76:669.18:046.518

The design engineering of the refractory components for the steel refining under the continuous casting

Chislavlev V. V., Feiler S. V., Boikov D. V., Neunyvakhina D. T. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 22–26.

Hydrodynamic processes have been mathematically and physically modeled for the EVRAZ West-Siberian Metallurgical Complex' 4-strand bloom CCM's intermediate ladle. The physical model of the intermediate ladle was used to evaluate qualitatively the melt stirring operation. The metal impurities purification efficiency was quantitatively estimated for the intermediate ladle when using the refractory elements of various shapes. The recommendations were elaborated for the intermediate ladle's refractory partitions parameters. Ill. 9. Ref. 9.

Key words: steel refining, nonmetallic inclusions, refractory elements, physical modeling, intermediate ladle, steel continuous casting.

UDC 666.266.6.001.8

The application of «lean production» capabilities for improvement of the glass-ceramics production by small batches. I. The general data on the «lean production» principles

Kharitonov D. V., Belyakov A. V., Anashkin D. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 27–30.

The brief analysis of the production method's philosophical trends is given in the article, their general strengths and weaknesses are exposed. The reasons were given for the «lean production» method preference for the improvement of the glass-ceramics proceeding by small batches. The prospects are shown for the using of the «lean production» method's capabilities and

principles for the productivity increasing by means of the loss control. Ref. 31.

Key words: «lean production», glass-ceramics wares, productivity, operation, process layout, scientific management.

UDC 666.3:[621.793.7:533.9

Pure oxide ceramic refractory wares with getter coating

Belyaev I. V., Stepnov A. V., Kireev A. V., Pavlov A. A. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 31–33.

The technology was developed for the pure oxide refractory products with getter titanium coating, the products being intended for melting and casting of the chemically active metals and alloys. The technology is implemented by means of plasma spraying. The refractory products protect effectively the melts containing in them against the atmospheric gas penetration. The using of such products improves the reliability of the non-parasitic hard-magnetic Fe–Co–Ni–Cu–Al–Ti single crystals alloys and makes them insensible to the presence in the growth chamber's atmosphere of the nitrogen and carbon gaseous impurities and water vapor. Ill. 3. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: refractory products, getter coating, plasma spraying, gaseous impurities, single crystals.

UDC 666.762.14.017:620.186

Mullite-bonded mullite-corundum materials resistant against the high-temperature deformation

Pletnev P. M., Pogrebenkov V. M., Vereshchagin V. I., Tyul'kin D. S. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 36–43.

The investigating results are given in the article for the development of the mullite-corundum materials on base of the high-melting aggregate (mullite or corundum) and high-alumina ceramic bond (acicular mullite and fine-grained corundum). The structural fragmentary models for the mullite-corundum material are presented and implemented, which provide high refractory properties. Ill. 7. Ref. 21. Tab. 6.

Key words: mullite-corundum material, high-melting aggregate, high-temperature ceramic bond, acicular mullite, fragmentary type structure.

UDC 666.3:546.62-31]:666.368

Effect of the highly-dispersed additives production method on the corundum ceramics properties

Komolikov Yu. I., Kashcheev I. D., Pudov V. I. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 45–48.

The investigating results are given in the article for both the sintering and the corundum ceramics' properties change depending on the inserted high-dispersed Al_2O_3 's content and kind. The samples were prepared by means of the slurry casting and were

sintered at various temperatures. It was established that all else being equal the highly-dispersed spherical-shaped powders are the most advantageous to use for the corundum ceramics' physical and mechanical properties improvement. The shape of the highly-dispersed powder doesn't influence significantly on the temperature reducing while preparing of the dense ceramics. Ill. 4. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: corundum ceramics, electric-explosive wire producing method (EEW), nitrates combustion method (NCM), slurry casting.

UDC 546.26-494:66.094.3].001.5

The oxidation kinetics for the discontinuous carbon fibers composite materials

Korchun A. V., Trofimovich M. A., Galiguzov A. A., Malakho A. P., Avdeev V. V., Oktyabr'skaya L. V. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 49–52.

The investigating results are given for the oxidation kinetics of the composite material on base of both the discontinuous carbon fibers and the phenol-formaldehyde resin. According to the results of the thermal analyses amid the oxidation condition the oxidation model was elaborated both for single components and for the composite material in total. The fiber's oxidizing is one-stage, the resin's oxidizing is two-stage, the composite oxidizes in three stages. Based on the calculated parameters of the reaction the isothermal curves were plotted for the temperature within 220–300 °C at intervals of 10 °C and holding at the heating time up to 5 hours. It was established that at 300 °C during 5 hours the composite material by oxidation lost no more than 5 % of its initial mass. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: oxidation kinetics, composite material, discontinuous carbon fiber, phenol-formaldehyde resin (PFR).

UDC 621.7.029

Protective ceramic-metal coatings forming on the steel surfaces by means of the micro-arc oxidizing with the electro-chemical nickel deposition

Markov M. A., Krasikov A. V., Gerashchenkov D. A., Bykov A. D., Ordan'yan S. S., Fedoseev M. L. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 53–58.

The possibility is investigated in the article for the porous micro-arc oxidation (MAO) coating's application to create the ceramic-metal cover. It was shown that in course of the electro-chemical nickel deposition on the MAO-coatings it is possible to form the ceramic-metal cover. Using the advantage of both the low-temperature hetero-phase transfer, the micro-arc oxidizing and electro-chemical nickel deposition the functionally-gradient ceramic-metal coatings were formed on the metal surfaces which are promising for being used in the contacts friction units in the machinery plants. Ill. 9. Ref. 12.

Key words: micro-arc oxidation (MAO), MAO-coatings, gas-dynamic cold spray (GDSC), electro-chemical nickel deposition.

UDC 666.762.11-492.3-127

Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 4. The optimum compositions definition

Sokov V. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 59–61.

The optimum mixture composition was chosen. The desired bulk density of the granules provided their maximal strength was taken as the key factor. It was established that the property of the product depend significantly on the basic components ratio — electrofused corundum, ground technical alumina and foamed polystyrene, which ensure the maximum output of the granules with 5–10 and 10–20 mm size fraction. Ill. 3. Tab. 1.

Key words: highly porous granulated corundum aggregate, foamed polystyrene, polystyrene foaming coefficient, alumina-polystyrene-foam mixture, raw and burnt granules.

UDC 666.974.2:666.762.1].001.5

Studying of various effects influence on the refractory concrete's properties

Timofeeva A. S., Nikitchenko T. V., Shishkin V. D. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 62–64.

The investigating results are given in the article for the influence of various effects on the refractory concrete's service properties. The laboratory tests methodologies are described and the results of their application to the analysis of both various additives and moisture content influence on the refractory concrete's properties are given. Ill. 5. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: refractory concrete, mullite aggregate, mullite dust, periclase dust, moisture content, compression ultimate strength.

UDC 666.3:546.281'261]:[621.923.4:621.921.34

The engineering quality support for the silicon carbide ring's edges which are the friction pair of the pump's face seal

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigoriev S. N. // *New Refractories*. — 2017. — No 11. — P. 65–69.

The formation morphology characteristics studying of the SiSiC-ceramics samples edges in course of the diamond grinding allowed to define the basic kinds of crumbling and their geometrical parameters. The correlation was revealed between the grinding depth, the longitudinal and transverse motions and the crumbling geometrical parameters. Ill. 5. Ref. 19.

Key words: SiSiC-ceramics, diamond grinding, defects, crumbling, edges morphology.