



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
- ▲ Сырьевые материалы
- ▲ Производство и оборудование
- ▲ Теплотехника
- ▲ Научные исследования и разработки
- ▲ Экология
- ▲ Качество и сертификация

2

ФЕВРАЛЬ 2018

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.	

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик, 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 21.02.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Точилкин Виктор В., Филатова О. А., Умнов В. И., Точилкин Василий В. Анализ процесса разлива металла и конструкции огнеупорного оборудования системы промежуточный ковш – погружаемый стакан – кристаллизатор сортовой МНЛЗ.....3

Словиковский В. В., Гуляева А. В. Исследование пространственных геометрических форм оптимальных размеров, конструкций огнеупорных изделий, увеличивающих срок службы агрегатов.....7

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Завёрткин А. С., Садовничий Р. В. Применение шунгитовых пород в огнеупорных материалах в качестве связующего.....13

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Таугер В. М., Семин А. Н., Долгих А. Ю., Корюков В. Н. Модернизация трубчатого ленточного конвейера.....17

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Поздравляем юбиляра

К 80-летию **Юрия Ефимовича Пивинского**.....22

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В., Остряков Л. В. Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$24

Кушнерев И. В., Аксельрод Л. М., Платонов А. А. Современные методы моделирования высокотемпературных систем.....33

Наливайко А. Ю., Лысенко А. П., Пак В. И., Иванов М. А. Оценка пригодности оксида алюминия, полученного электрохимическим окислением, для производства лейкосапфира.....42

Плетнёв П. М., Погребенков В. М., Верещагин В. И., Тюлькин Д. С. Корундовый огнеупорный материал на глиноземистой связке, стойкий к высокотемпературным деформациям.....47

Зубашченко Р. В. Формирование структуры волокнисто-армированного композиционного материала с керамической алюмосиликатной матрицей.....53

Колесникова А. М., Аникин В. Н., Ерёмин С. А., Балгин Ж. Б. Исследование процесса пропитки приповерхностного слоя в процессе жидкофазной пропитки УУКМ.....58

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Система эксплуатации керамического инструмента при наружном выглаживании цилиндрических заготовок.....63

Abstracts.....69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Tochilkin Viktor V., Filatova O. A., Umnov V. I., Tochilkin Vasilii V. Overview of the teeming process and the refractory equipping design for the intermediate nozzle – immersion ladle – continuous billet caster's mould installation.....3

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. The development of the optimal three-dimensional geometric shapes and design for the refractory products which can increase the thermal units' life.....7

RAW MATERIALS

Zavertkin A. S., Sadovnichii R. V. Schungite rocks application in the refractory materials as a binding matter.....13

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Tauger V. M., Semin A. N., Dolgikh A. Yu., Koryukov V. N. The upgrading of the tubular belt conveyor.....17

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Congratulation

The 80th birthday of **Yuriy Efimovich Pivinskii**.....22

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Ostryakov L. V. The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 14. The composition and some properties of the composite ceramic concrete in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ system.....24

Kushnerev I. V., Aksel'rod L. M., Platonov A. A. Up-to-date methods for the high-temperature systems simulation.....33

Nalivaiko A. Yu., Lysenko A. P., Pak V. I., Ivanov M. A. The availability appraisal of the electrochemical oxidized aluminum for the leucosapphire production.....42

Pletnev P. M., Pogrebenkov V. M., Vereshchagin V. I., Tyul'kin D. S. Alumina-bonded corundum refractory material resistant to the high-temperature deformations.....47

Zubashchenko R. V. The formation of the fibrous-reinforced composite structure with the ceramic aluminum-silicate matrix.....53

Kolesnikova A. M., Anikin V. N., Eremin S. A., Balgin Zh. B. The investigation of the subsurface layer treatment in course of the carbon-carbon composite liquid-phase impregnation...58

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. The method of the ceramic work tools using when the cylindrical blanks outside smoothing.....63

Abstracts.....69

Д. т. н. Виктор В. Точилкин¹ (✉), к. т. н. О. А. Филатова¹, В. И. Умнов²,
Василий В. Точилкин¹

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

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

УДК 621.746.047:669.054.2

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗЛИВКИ МЕТАЛЛА И КОНСТРУКЦИИ ОГНЕУПОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОВШ – ПОГРУЖАЕМЫЙ СТАКАН – КРИСТАЛЛИЗАТОР СОРТОВОЙ МНЛЗ

Рассмотрено огнеупорное оборудование системы промежуточный ковш (ПК) – погружаемый стакан (ПС) – кристаллизатор сортовых МНЛЗ. Рассмотрены процессы управления потоками металла в представленной системе. Отмечены особенности конструкции элементов сортовой МНЛЗ, которые обеспечивают рациональное прохождение разливаемого металла в системе ПК – ПС – кристаллизатор, эффективное формирование потоков стали в кристаллизаторе и создают условия для повышения качества металла.

Ключевые слова: МНЛЗ, промежуточный ковш (ПК), математическое моделирование, потоки металла.

ВВЕДЕНИЕ

Модернизация конструкций [1] и отдельных элементов сортовых МНЛЗ — важная задача современной металлургии, решение которой обеспечивает повышение производительности и качества непрерывнолитой заготовки [2, 3]. Система промежуточный ковш (ПК) – погружаемый стакан (ПС) – кристаллизатор и ее устройства [4, 5], формирующие потоки течения металла в ПК [5, 6] и далее в кристаллизаторе, — важнейшие технологические узлы МНЛЗ [7, 8]. Непрерывная разливка стали осуществляется двумя способами: открытой струей (без защитного ПС) и закрытой струей (с использованием защитного ПС) [9, 10]. Движение потока жидкой стали из ПК в кристаллизатор через ПС закрытой струей показано на рис. 1.

Оборудование разливочного отверстия ПК, ПС и кристаллизатор являются важнейшими компонентами системы [11]. В кристаллизаторе жидкая сталь, непрерывно подаваемая из ПК закрытой струей, кристаллизуется по внутренней поверхности, и на выходе из кристаллизатора оболочка из затвердевшего металла образует объем с жидким металлом, внутри которого в

направлении от стенок к центру продолжается кристаллизация, но форма непрерывнолитой заготовки и ее поперечные размеры уже определены формой и размерами полости кристаллизатора [9]. Смещение стакана и закрытой струи от центральной продольной оси кристаллизатора влияет на параметры разливки и качество непрерывнолитой заготовки [9].

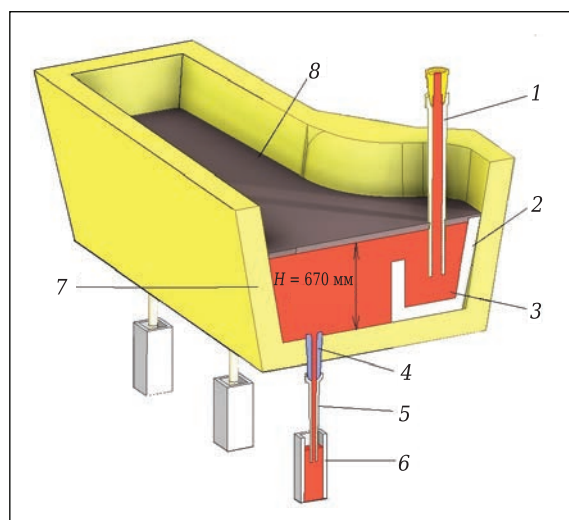


Рис. 1. Компонентная система ПК – ПС – кристаллизатор сортовой МНЛЗ: 1 — защитная труба сталеразливочного ковша; 2 — металлоприемник; 3 — приемная камера ПК; 4 — стакан ковшевой; 5 — ПС; 6 — кристаллизатор; 7 — ПК; 8 — покровный шлак

✉
Виктор В. Точилкин
E-mail: toch56@mail.ru

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 2 показано оборудование комплекта погружаемый стакан – кристаллизатор сортовой МНЛЗ [12]. Данный комплект обеспечивает подачу закрытой струи стали в кристаллизатор сортовой МНЛЗ; основные размеры для получения непрерывнолитой заготовки квадратного сечения и технологические параметры приведены ниже [9]:

Размер разливаемой непрерывнолитой заготовки, мм.....	150×150
Радиус оси кристаллизатора, мм.....	9000
Высота кристаллизатора, мм.....	900
Высота ПС, мм.....	675
Заглубление ПС в жидкий металл, мм.....	50–110
Высота ковшевого стакана, мм.....	365
Скорость разливки, м/мин.....	2,8

Важнейшее требование компоновки оборудования ПС и кристаллизатора — обеспечение совпадения осей погружаемого стакана и кристаллизатора ($x_i = 0$) или работа оборудования ПС – кристаллизатор МНЛЗ со значениями смещений x_i в пределах, допустимых (x_d) технологическими требованиями ($x_i \leq x_d$).

Для оценки особенностей процесса разливки в системе ПК – ПС – кристаллизатор при различных смещениях осей отверстия ПС и кристаллизатора x_i проведено математическое моделирование [12, 13]. Средствами пакета твердотельного моделирования [13, 15] была построена модель внутреннего объема металла, перемещающегося через ковшевой стакан разливочного отверстия ПК закрытой струей в верхнюю часть кристаллизатора сортовой МНЛЗ. Модель делилась на конечные элементы в зависимости от сложности конструкции рассчитываемой системы ПК – кристаллизатор [13, 14].

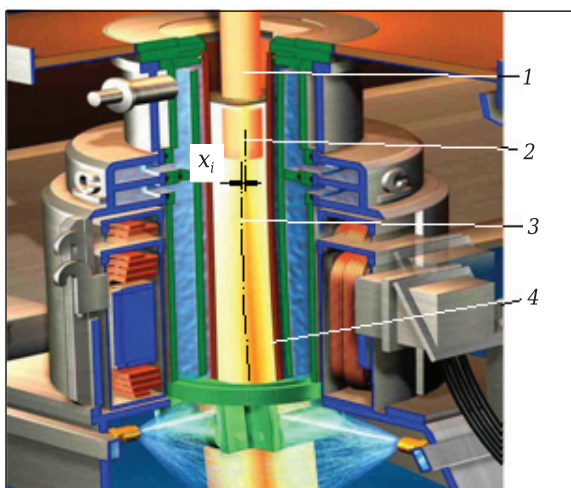


Рис. 2. Комплект оборудования ПС – кристаллизатор сортовой МНЛЗ: 1 – ПС; 2 – ось ПС; 3 – ось кристаллизатора; 4 – кристаллизатор

Модель системы ПК – кристаллизатор для анализа процесса разливки в кристаллизаторе

При составлении модели [13, 15] использованы следующие уравнения: в качестве уравнения, описывающего движение жидкости в области моделирования, принимаем уравнение Навье – Стокса для нестационарных потоков жидкости (жидкого металла), неразрывности потока [2, 12]. Геометрия модели определяется компоновкой оборудования разливочного отверстия ПК и расположением кристаллизатора относительно струи жидкой стали. Масштаб модели составлял 1 : 1. Соответствующие уравнения имеют вид [12]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \vec{F} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{u}, \\ \rho \nabla \cdot \vec{u} = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где $\vec{u}$ — вектор скорости жидкости; $\vec{F}$ — вектор объемных сил; ρ — плотность стали; p — давление жидкости; ∇p — градиент давления; ν — коэффициент кинематической вязкости; $\nabla^2 \vec{u}$ — лапласиан $\vec{u}$.

Вектор объемных сил с учетом действующего гравитационного поля Земли определяется в выбранной системе координат как

$$\vec{F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -\rho \cdot g \end{bmatrix}, \quad (2)$$

где g — ускорение свободного падения.

Допущение о постоянной плотности металла может быть сделано для разливочных устройств системы ПК – кристаллизатор в случаях, когда разница температур жидкости не слишком велика. При расчете турбулентных течений металла в кристаллизаторе используется ($k - \epsilon$)-модель турбулентной вязкости [12]. При этом считается, что на основании гипотезы Буссинеска коэффициент вязкости, входящий в уравнение Навье – Стокса, включает молекулярную вязкость μ и турбулентную вязкость μ_t .

В математической модели процесса разлики металла были сделаны следующие допущения:

- Считаем, что моделируемый процесс протекает в объеме, ограниченном контуром области моделирования.
- Объем, в котором происходит исследование, изначально заполнен жидкостью.
- Жидкость является вязкой и несжимаемой.
- Моделируется процесс разлики закрытой струей.
- Скорость истечения жидкости из сталеразливочного ковша в ПК постоянна и задана.
- Расход жидкости из ПК в кристаллизатор равен расходу жидкости из сталеразливочного ковша в ПК.

Математическое моделирование осуществляли с учетом начальных и граничных условий. Начальные условия дополняют уравнения (1): температура металла в ПК 1555 °С, скорость вытягивания заготовки 2,8 м/мин, динамическая вязкость стали 0,006 Па·с.

Расчетная сетка

Каждая модель делилась на конечные элементы. Количество элементов варьировалось в зависимости от смещения осей [13]. Сеточная математическая модель системы ПК – кристаллизатор и отдельных ее элементов показана на рис. 3.

Граничные условия

На входе расчетной области системы (вход защитной трубы сталеразливочного ковша) задается начальная скорость потока металла, для сечения заготовок 150×150 мм скорость будет равна $\vec{u}_0 = 1,11$ м/с, где $\vec{u}_0$ – вектор начальной скорости металла на входе в ПК, м/с.

На жидкую сталь, находящуюся вблизи твердых поверхностей (стенок), действует пристеночное прилипание (см. рис. 3):

$$\vec{u} = 0. \quad (3)$$

Данное граничное условие устанавливается на все внутренние стенки ПК (боковые стенки и дно), поверхности ПС, стакана-дозатора и разливочного отверстия.

Вдоль плоскости симметрии, проходящей через ось центрального ручья ПК, задается условие $\vec{n} \cdot \vec{u} = 0$, где $\vec{n}$ – орт, перпендикулярный к свободной поверхности или плоскости симметрии.

На свободной поверхности (зеркало металла в ПК, см. рис. 3) задается условие прилипания:

$$\vec{n} \cdot \vec{u} = 0. \quad (4)$$

На выходе расчетной области целесообразно задавать давление жидкости, как правило, нулевое давление $p_0 = 0$ Па.

Результаты моделирования потоков металла в системе ПК – кристаллизатор

При описании результатов численного моделирования [11] в качестве параметров течения представлены векторы и поля скоростей в окрестности плоскости симметрии и стенок кристаллизатора. На рис. 4 показаны картины векторов и скоростей потоков металла в продольном сечении кристаллизатора при различных смещениях его осей и струи стали [14, 16]. При отсутствии смещения осей поток металла равномерно перемещается вдоль кристаллизатора, линии тока симметричны относительно его оси. При смещении осей линии тока сдвигаются в противоположную сторону от стенки кристаллизатора, что приводит к возникновению скоростных потоков у стенок и размы-

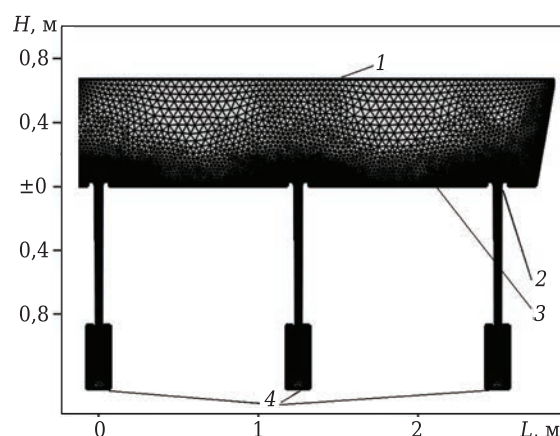


Рис. 3. Сеточная математическая модель системы ПК – ПС – кристаллизатор: 1 – свободная поверхность (зеркало металла в ПК); 2 – область нахождения жидкой стали вблизи твердой поверхности – дна ПК; 3 – область нахождения жидкой стали вблизи твердой поверхности (стенок) – элементов разливочного отверстия; 4 – выход из расчетной области

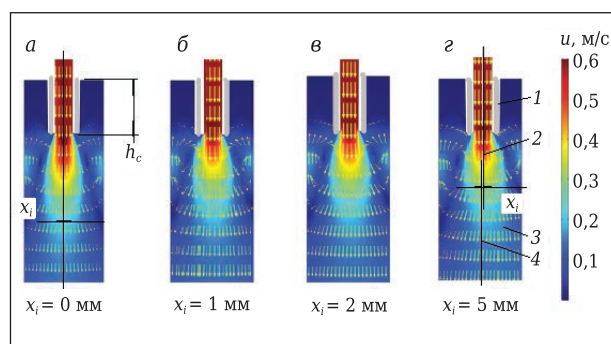


Рис. 4. Векторы и поля скоростей потоков стали при отсутствии смещения осей ПК и кристаллизатора (а) и при смещении $x_i > 0$ (б, в, г); h_c – глубина погружения ПС в кристаллизатор; 1 – ПС; 2 – ось ПК; 3 – кристаллизатор; 4 – ось кристаллизатора

ву корочки слитка [16]. При больших линейных смещениях значительно увеличивается разность величин скоростей у правой и левой стенок кристаллизатора.

При дальнейшей разработке технологии непрерывной разливки стали на сортовых МНЛЗ одним из вариантов усовершенствования элементов системы ПК – ПС – кристаллизатор является создание новых конструкций системы [16], например применение стенда для выставки оборудования ПК на стадии его монтажа. Это обеспечивает установку оборудования разливочного отверстия и затем ПС относительно оси кристаллизатора сортовой МНЛЗ с минимальными смещениями в пределах допустимых значений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассмотрена конструкция системы ПК – ПС – кристаллизатор для подвода металла в кристал-

лизатор с рациональной установкой погружаемого стакана в кристаллизаторе, что позволяет повысить качество сортовой непрерывнолитой заготовки за счет уменьшения турбулентности потоков стали.

2. Уменьшение турбулентности потока стали приводит к снижению скоростей струй жидкой стали у стенок кристаллизатора в области кристаллизующегося слитка, что обеспечивает благоприятные условия для формирования затвердевающей непрерывнолитой сортовой заготовки, имеющей небольшие сечения. Это также обеспечивает формирование прочной корки сортовой заготовки и уменьшает возможность аварийных ситуаций.

Библиографический список

1. **Точилкин, В. В.** Модернизация промежуточного ковша МНЛЗ для обеспечения повышения качества разливаемой стали / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2007. — № 2. — С. 5–7.
2. **Вдовин, К. Н.** Применение пластичных огнеупоров усовершенствованной конструкции для защиты струи металла при разливке на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 3–5.
3. **Вдовин, К. Н.** Новые вставки из пластичных огнеупоров для защиты струи металла при разливке на МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, О. А. Марочкин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 41–43.
- Vdovin, K. N.** New plastic refractory linings for protecting a metal stream during pouring into a CBCM / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, O. A. Marochkin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 318–320.
4. **Вдовин, К. Н.** Технологии управления потоками стали и разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша четырехручьевого МНЛЗ / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 3–5.
- Vdovin, K. N.** Technologies for controlling flows of steel and the development of refractory structures for the tundish of a four-strand continuous caster / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, Viktor V. Tochilkin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 6–8.
5. **Вдовин, К. Н.** Разработка систем подачи аргона для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, С. Н. Ушаков, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Технология металлов. — 2013. — № 6. — С. 38–40.
6. **Вдовин, К. Н.** Анализ работы системы сталеразливочный ковш – промежуточный ковш сортовой МНЛЗ и совершенствование огнеупорных конструкций приемной камеры промежуточного ковша / К. Н. Вдовин, Василий В. Точилкин, Виктор В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 3–5.
- Vdovin, K. N.** Analysis of operation of a steel-pouring ladle-tundish system for a section CBCM and improved refractory structures for the tundish receiving chamber / K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, Viktor V. Tochilkin // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 221–223.
7. **Вдовин, К. Н.** Разработка огнеупорных конструкций для промежуточного ковша сортовой МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 3–7.
- Vdovin, K. N.** Designing refractories for the tundish of a continuous caster / K. N. Vdovin, V. V. Tochilkin, I. M. Yachikov // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 569–573.
8. **Точилкин, В. В.** Методика расчета металлоприемника промежуточного ковша МНЛЗ / В. В. Точилкин // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2008. — № 6. — С. 44–47.
9. **Ячиков, И. М.** Моделирование роста корочки металла в сортовом кристаллизаторе при смещении струи относительно его оси / И. М. Ячиков, К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. — 2017. — Т. 60, № 1. — С. 24–29. DOI: 10.17073/0368-0797-2017-1-24-29
10. **Вдовин, К. Н.** Сравнительный анализ применения различных систем быстрой замены стаканов-дозаторов при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, Р. И. Абдрахманов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 62–64.
11. **Вдовин, К. Н.** Совершенствование процесса разливки стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Металлург. — 2014. — № 4. — С. 80–82.
- Vdovin, K. N.** Improvement of steel pouring in section CBCM / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Metallurgist. — 2014. — Vol. 58, № 3/4. — P. 306–309.
12. **Вдовин, К. Н.** Непрерывная разливка стали. Гидромеханика машин непрерывного литья заготовок: монография / К. Н. Вдовин, В. В. Точилкин, И. М. Ячиков. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2014. — 348 с.
13. **Зекели, Дж.** Компьютерное конструирование (CAD–CAM-метод) промежуточного разливочного устройства / Дж. Зекели, Н. Эль-Кадах // Инжекционная металлургия '86 : труды конференции ; пер. с англ. под ред. В. А. Кудрина. — М. : Металлургия, 1990. — С. 134–146.
14. **Вдовин, К. Н.** Проектирование цехов сталеплавильного производства : учебник / К. Н. Вдовин, В. Ф. Мысик, В. В. Точилкин [и др.]. — Магнитогорск : Изд-во Магнитогор. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, 2016. — 505 с.
15. **Antsupov, A. V.** Energy-mechanical concept of the durability prediction of friction units on the wear resistance criterion of elements / A. V. Antsupov, V. P. Antsupov, M. G. Slobodianskii, V. A. Rusanov // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, № 5. — P. 494–499. DOI: 10.3103/S1068366616050032
16. **Вдовин, К. Н.** Создание имитатора рабочей среды для повышения износостойкости огнеупоров при разливке стали на сортовых МНЛЗ / К. Н. Вдовин, О. А. Марочкин, В. В. Точилкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 10–13.
- Vdovin, K. N.** Creating a stream simulator to improve the wear resistance of refractories during the casting of steel on continuous section casters / K. N. Vdovin, O. A. Marochkin, V. V. Tochilkin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 435–437. ■

Получено 30.05.17

© Виктор В. Точилкин, О. А. Филатова,
В. И. Умнов, Василий В. Точилкин, 2018 г.

К. Т. Н. В. В. Словиковский, А. В. Гуляева (✉)

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

УДК 666.76:669.1.043.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ФОРМ ОПТИМАЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ, КОНСТРУКЦИЙ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ, УВЕЛИЧИВАЮЩИХ СРОК СЛУЖБЫ АГРЕГАТОВ

Разработаны, испытаны и внедрены фурменные блоки, позволяющие уменьшить количество швов в фурменном поясе горизонтальных конвертеров в 9 раз, снизить коррозионный износ изделий, уменьшить вероятность проникновения в изделие шлако-штейнового расплава. Разработана конструкция специального огнеупорного изделия, позволяющая снизить термические напряжения, исключить выпадение изделий из окатов кладки арочных сводов, сократить время разогрева, резко снизить теплопотери через кладку сводов мартеновских и рудно-термических печей, футеровок вельц-печей. Внедрение изделий специальной конструкции позволило увеличить стойкость футеровок тепловых агрегатов без увеличения затрат на ремонт.

Ключевые слова: медно-никелевый конвертер, футеровка тепловых агрегатов, термическое напряжение, глассажные трубы.

Традиционные футеровки металлургических высокотемпературных агрегатов цветной металлургии изготовлены в основном из периклазохромитовых и хромитопериклазовых огнеупоров (ПХС, ХП, ХПТ). Исследования показали их малую стойкость в наиболее изнашиваемых частях кладки, таких как фурменный пояс горизонтальных конвертеров, шпуровые узлы, шлаковый пояс и своды рудно-термических печей (РТП), реакционная зона вельц-печей.

Цель работы — разработка огнеупорных изделий с оптимальными геометрическими размерами, которые позволят увеличить срок службы футеровок тепловых агрегатов.

В отечественной практике по производству огнеупорных материалов конструкция и форма изделий научно не обоснованы. Изделия имеют форму параллелепипеда или клина, а размеры аналогичны размерам кирпичей, применяемых в строительстве, где нет резких перепадов температур, которые имеют место в огнеупорных кладках тепловых агрегатов цветной металлургии (20–1500 °С). Ввиду этого происходит скол изделий из-за возникновения в них термических напряжений, поэтому одним из факторов, повышающих эксплуатационные свойства огнеупорных изделий, являются их пространственная геометрическая форма и конструкция.

Зарубежный опыт показывает, что вышеприведенные факторы позволяют увеличить эксплуатационную стойкость изделий и кладок из них до 35–40 %. Наименьшим сроком эксплуатации в цветной металлургии обладают футеровки медно-никелевых конвертеров. Так, стойкость кладки медных конвертеров составляет 40–90 сут, никелевых 6–17 сут. Стойкость футеровки конвертеров лимитируется сроком службы фурменной зоны. Ее низкая стойкость обусловлена следующими факторами: термическими ударами при сливе и подаче шлаково-штейнового расплава, а также разрушением кладки на границе воздух – огнеупор – шлако-штейновый расплав при продувке конвертера во время службы (перепад температур составляет 20–1200 °С); наличием барботажа на границе воздух – расплав и, как следствие, эрозийным износом; разрушением сколом ввиду различных свойств пропитанной и исходной частей огнеупорной кладки; образованием легкоплавких соединений, обладающих малой вязкостью, и проникновением их по швам фурменной зоны, приводящими к прожугу кожуха и аварийной остановке конвертера.

До настоящего времени решение проблемы повышения стойкости футеровки в медно-никелевых конвертерах искали в создании наиболее качественного огнеупорного материала. Стойкость кладки удавалось увеличить всего на 20–30 % (огнеупоры ПХС, ХПТ взамен М). Внешние факторы, воздействующие на футеровку, весьма разнообразны. Стойкость кладки определяется конструктивными особенностями теплового агрегата, температурным режимом эксплуатации кладки,



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

формой и размерами огнеупорных изделий, условиями их сопряжения. Для эффективного решения проблемы повышения стойкости фурменной зоны авторами были разработаны конструкции фурменных блоков для фурменных поясов футеровок медных и никелевых конвертеров, имеющих конструктивные особенности (рис. 1) по сравнению с традиционно применяемыми желобковыми кирпичами (рис. 2).

Авторами совместно со специалистами комбината «Магнезит» была выпущена промышленная партия фурменных блоков в количестве 1000 т. По физико-механическим свойствам фурменные блоки превосходят традиционные желобковые кирпичи. При футеровании фурменного пояса опытными блоками количество швов в кладке сокращается в 9 раз, что уменьшает вероятность проникновения шлако-штейнового расплава вглубь кладки. Также возрастает эрозионная стойкость кладки [1].

Технические характеристики фурменного блока представлены ниже:

Открытая пористость, %.....	14–16
Предел прочности при сжатии, МПа.....	35
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,69
Температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа, °С.....	1600
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены.....	5–6
Масса, кг.....	43
Эрозионная стойкость шлака, тыс. т.....	17500

Схемы установки фурменных блоков и традиционных желобковых огнеупоров показаны на рис. 3, 4.

Результаты промышленных испытаний фурменных блоков в конвертерах медно-никелевого

производства представлены в таблице. Таким образом, применение фурменных блоков в фурменном поясе горизонтальных конвертеров очень эффективно и позволяет увеличить стойкость футеровки до 45 %. Использование фурменных блоков на медеплавильных комбинатах увеличило стойкость футеровок горизонтальных конвертеров на 20–50 %.

Одно из проблемных мест в кладке РТП для выплавки ферроникеля, никеля, олова является кладка шпуровых узлов. Кладка шпуровых узлов традиционно выполняется штучными изделиями ПХС. Шпуровые узлы изнашиваются в 2–4 раза быстрее, чем остальная футеровка, ввиду быстрого эрозионного износа, что приводит к аварийным прорывам расплава через разрушенные элементы кладки (рис. 5). Авторами было предложено использовать в кладке шпуровых узлов фурменные блоки ПХКУ-23, которые уменьшают

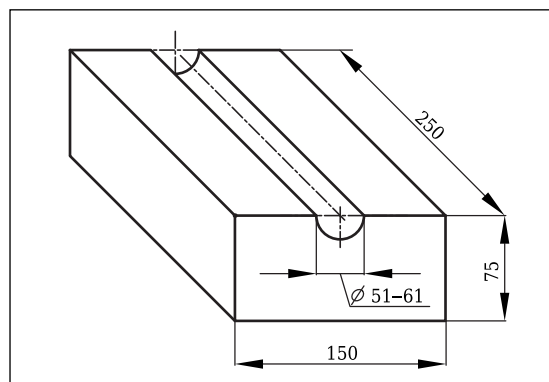


Рис. 2. Желобковый кирпич

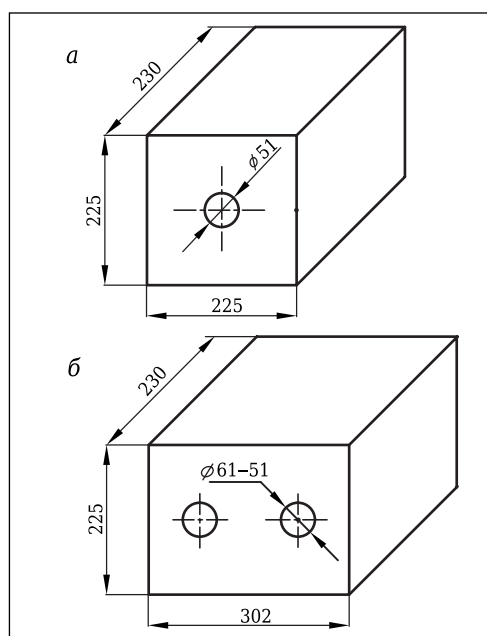


Рис. 1. Фурменные блоки: а — ПХКУ-23 (ПХКУ-24) для медных конвертеров; б — ПХКУ-25 (ПХКУ-26) для никелевых конвертеров

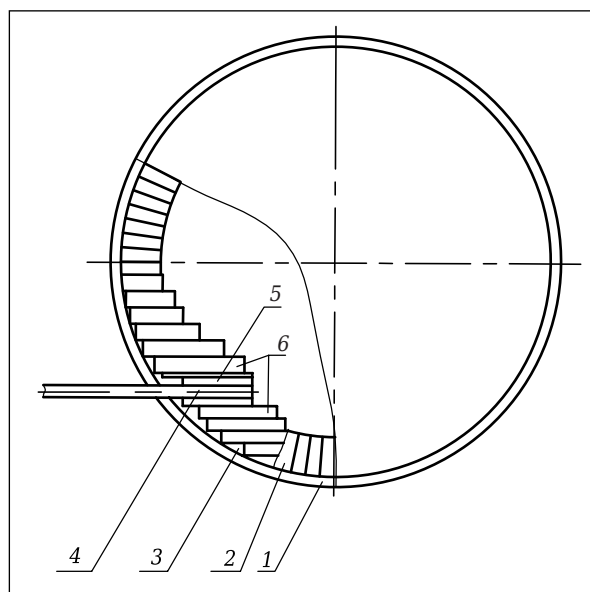


Рис. 3. Система традиционной футеровки горизонтального конвертера: 1 — металлический корпус; 2 — хромитопериклазовая засыпка; 3 — основная кладка; 4 — фурменная трубка; 5 — желобковый кирпич; 6 — надфурменный и подфурменный кирпич длиной 460 мм

Результаты промышленных испытаний фурменных блоков* в конвертерах

Предприятие	Вместимость конвертера, т	Марка изделия	Продолжительность кампании, сут	Остаточная толщина футеровки, мм	Износ огнеупоров, мм	Скорость износа, мм/сут	Увеличение стойкости футеровки, %
Иртышский полиметаллический комбинат	12	ПХКУ-17	44,0	160	300	6,8	30,0
Красноуральский медеплавильный комбинат («Святогор»)	40	ПХКУ-17	57,2	212	248	4,6	
Кировградский медеплавильный комбинат	40	ПХКУ-25	56,0	80	380	6,8	45,0
Карабашский медеплавильный комбинат (Карабашмедь)	40	ПХКУ-25	81,2	93	364	4,48	
Медногорский медно-серный комбинат	40	ПХСО-19	50,0	100	360	7,2	38,0
Алавердский горно-металлургический комбинат	40	ПХКУ-25	69,0	130	330	4,8	
Печенганикель	40	ПХС-13	87,0	60	400	4,6	27,6
	80	ПХКУ-25	111,0	80	340	3,1	
	80	ПХКУ-19	40,0	90	370	9,25	13,0
	80	ПХКУ-26	45,0	105	355	7,9	
	40	ПХСП-5	45,0	80	380	8,4	17,0
	40	ПХКУ-25	53,0	100	360	6,8	
	80	ПХКУ-19	43,5	70	390	8,37	10,0
	80	ПХКУ-26	48,0	80	380	7,9	

* В числителе указаны традиционно применяемые желобковые фурменные изделия ПХКУ-17, ПХСО-19, ПХС-13, ПХСП-5 и ПХКУ-19 (см. рис. 2), в знаменателе — одноканальные фурменные блоки для медных конвертеров ПХКУ-23 и ПХКУ-24, двухканальные фурменные блоки для никелевых конвертеров ПХКУ-25 и ПХКУ-26 (см. рис. 1).

количество швов до 9 раз. Эрозионная стойкость возросла с 8 тыс. до 17 тыс. т шлака. Как показали испытания, исключение швов из шпуровых узлов позволило увеличить кампании агрегатов в 1,8–2,5 раза [2].

Такие показатели удалось достигнуть в РТП на Побужском никелевом заводе (г. Побужье, Украина), Новосибирском оловянном комбинате (г. Новосибирск), Рязанском заводе цветных металлов «Рязцветмет» (г. Рязань). Данная кон-

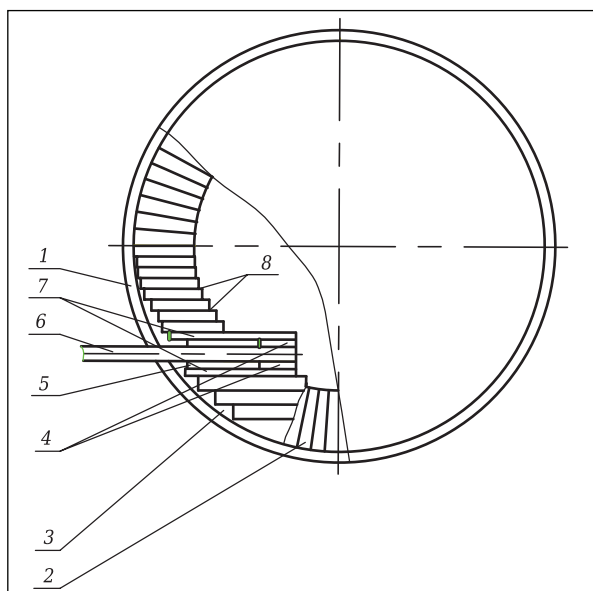


Рис. 4. Схема усовершенствованной футеровки горизонтального конвертера: 1 — металлургический корпус; 2 — основная кладка; 3 — теплопроводящая огнеупорная масса; 4 — химически устойчивая огнеупорная масса; 5 — фурменные блоки ПХКУ-23, ПХКУ-24 или ПХКУ-25, ПХКУ-26; 6 — фурменная трубка; 7 — надфурменный и подфурменный кирпич длиной 520 мм; 8 — клей

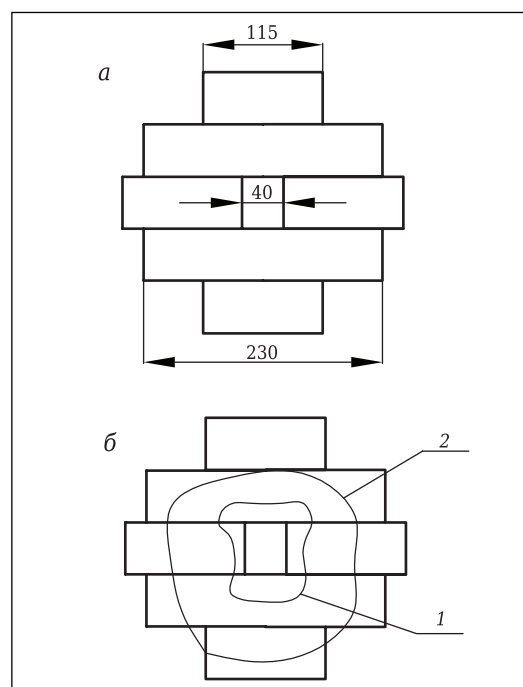


Рис. 5. Схема кладки (а) и разгара (б) шпуров из ПХС-огнеупора: 1 — разгар после выпуска 3 тыс. т шлака; 2 — разгар после выпуска 8 тыс. т шлака

струкция шпуровых узлов может быть применена в кивцэтных агрегатах, печах ПЖВ.

Авторами также был рассмотрен вопрос повышения стойкости футеровок тепловых агрегатов путем применения огнеупорных изделий оптимальной конструкции, обладающих регулируемой теплопроводностью, не подверженных температурному сколу, исключающих выпадение скатов футеровки во время службы. Такие изделия целесообразно использовать в вельц-печах и сводах металлургических агрегатов. В настоящее время кладка футеровки вращающихся печей очень часто ведется с расклиниванием металлическими пластинами для уменьшения вероятности выпадения огнеупорных изделий при эксплуатации. Применение металлических пластин вызывает дополнительные термические напряжения в кладке, химический износ, особенно в рабочем окате из-за высокого темпера-

турного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) металла пластин, и образование легкоплавких соединений типа магнезиоферрита с футеровкой на границе огнеупор – шихта. При этом происходят изменения в объеме, в результате чего может произойти скалывание огнеупора на толщину до 80 мм при пуске или остановке вращающейся печи. Использование шамотного мертеля в зоне подготовки часто приводит к разрушению шва из-за малой механической прочности и большой усадки, что ведет к открытию швов и способствует выпадению кирпичей из окатов футеровки.

К недостаткам традиционных футеровок вельц-печей можно отнести повышенную температуру кожуха печей (до 350 °С) при их эксплуатации, что уменьшает механическую прочность кожуха, а также ведет к увеличению энергетических затрат при эксплуатации в несколько раз. Для ликвидации этих недостатков была разработана конструкция специального изделия (рис. 6), позволяющая за счет рассчитанной формы снизить термические напряжения в футеровке. Наличие специального зацепа резко уменьшает вероятность выпадения изделий из окатов во время эксплуатации печи, исключает использование металлических пластин при кладке. За счет того, что в одном изделии есть рабочий и теплоизоляционный слой, резко снижаются тепловые потери через кладку. Теплоизоляционный слой состоит из огнеупорного материала и искусственных пор, которые образуются при прессовании изделий. Потери тепла через футеровку уменьшает также паз для закладки дополнительной теплоизоляции: каолиновой ваты, асбестового волокна и др. При разработке конструкции изделия учитывали распределения термических напряжений по его сечению при температуре службы, затем рассчитывали оптимальные размеры, количество и размер искусственных пор с целью уменьшения теплопроводности изделия без потери необходимой механической прочности. Для получения пор использовали шарообразный пенопласт, который выгорает при службе изделия (см. рис. 6) [3].

Огнеупорные изделия специальной конструкции могут быть прессованными и обожженными по традиционной технологии хромитовых, периклазовых, периклазохромитовых изделий, а также производиться по технологии огнеупорных бетонов. Разработанные изделия могут применяться в наиболее изнашиваемых частях футеровок — сводах различных металлургических агрегатов: вельц-печи, мартеновские, РТП, электропечи, кивцэтные агрегаты, печи Ванюкова. Применение этих изделий целесообразно также в кладке стен сталеразливочных ковшей, в футеровке установок ковш-печь, так как позволяет исключить теплоизоляционный шамотный окат футеровки, уменьшить случаи выпадения огнеупорных изделий при эксплуатации ковшей (рис. 7–10).

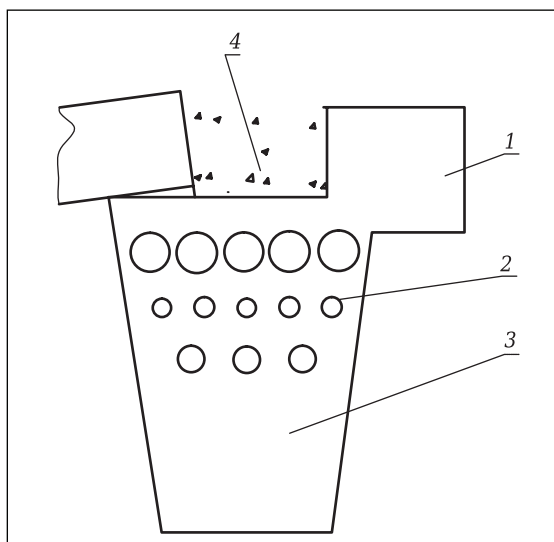


Рис. 6. Специальное огнеупорное изделие: 1 — зацеп; 2 — искусственные поры; 3 — рабочая зона огнеупорного изделия; 4 — теплоизоляционная засыпка из волокнистого материала (каолиновая вата, асбестовое волокно и т. д.)

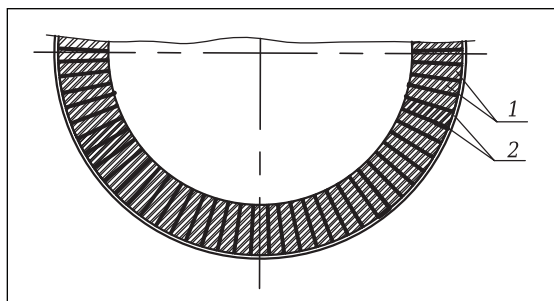


Рис. 7. Традиционная кладка вельц-печи большого диаметра: 1 — кладка из огнеупоров периклазохромитового состава (ПХС-13, ПХС-12); 2 — магнезиально-железистый кладочный раствор

Применение огнеупорных изделий разработанной конструкции позволяет отказаться от расклинивания кладки, уменьшить толщину футеровки вращающихся печей до 30 % от применяемой обычно и тем самым уменьшить массу кладки и расход дорогостоящих огнеупорных материалов; изделия уменьшают расход энергоснабжителей, термические напряжения в кладке и тем самым уменьшают скалывание огнеупоров при службе. Практически исключается выпадение элементов кладки при эксплуатации.

Для производства изделий авторами и специалистами огнеупорного производства Нижнетагильского металлургического комбината (НТМК) была изготовлена специальная пресс-форма и выпущена опытно-промышленная партия изделий в количестве 100 т. Обожженные изделия целесообразно использовать в реакционной зоне вращающихся печей, сводах металлургических агрегатов; необожженные — в зоне подготовки вращающихся печей. Изделия прошли испытания и внедрение в сводах мартеновских печей Нижнетагильского металлургического комбината и Нижнесергинского металлургического завода, в футеровке вращающихся печей Карагандинского металлургического комбината и Ачинского глиноземного завода. Свод, выполненный из специальных изделий, прошел испытание и был внедрен на Нижнесергинском металлургическом заводе в мартеновских печах с увеличением стойкости в 1,8 раза [4]. Футеровка вельц-печей из специальных изделий прошла испытания на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате с увеличением стойкости в 1,6–1,8 раза [5].

Авторами разработаны конструкции стен и сводов агрегатов цветной металлургии, работающих в наиболее тяжелых условиях. Предложена установка в кладку водоохлаждаемых медных кессонов в виде глиссажных труб. Испытания данных футеровок на Алмалыкском медеплавильном комбинате (г. Алмалык, Узбекистан) в агрегате кислородно-факельной плавки, Кировградском медеплавильном заводе (г. Кировград) показали увеличение стойкости футеровок в 1,8–2,0 раза. Для увеличения стойкости свода и стен в районе шлакового пояса были установлены водоохлаждаемые глиссажные трубы, выполненные из меди, размером 65 × 65 мм и диаметром внутреннего отверстия 30 мм (рис. 11, 12). Глиссажные трубы обеспечивали высокую стойкость элементов футеровки, а также дали возможность использовать тепло охлаждаемой воды. Сущность испарительного охлаждения состоит в использовании скрытой теплоты парообразования для отвода тепла от охлаждаемых элементов печей и в замене охлаждающей холодной воды кипящей, коэффициент теплопередачи которой значительно выше, чем холодной воды. Тепло, отбираемое охлаждающей водой, затрачивается на ее испарение. Применение испарительного охлаждения для защиты

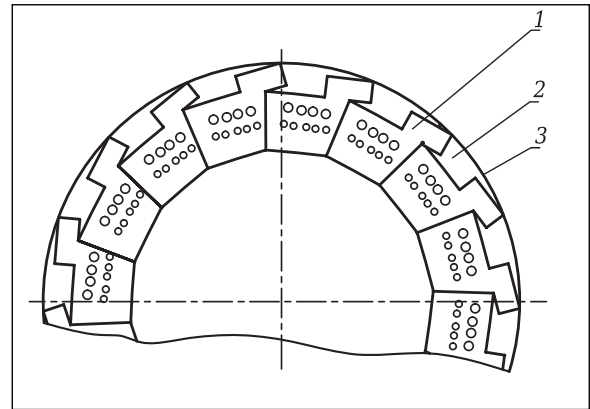


Рис. 8. Футеровка свода мартеновских печей: 1 — специальное изделие; 2 — теплоизоляционный слой; 3 — кожух печи

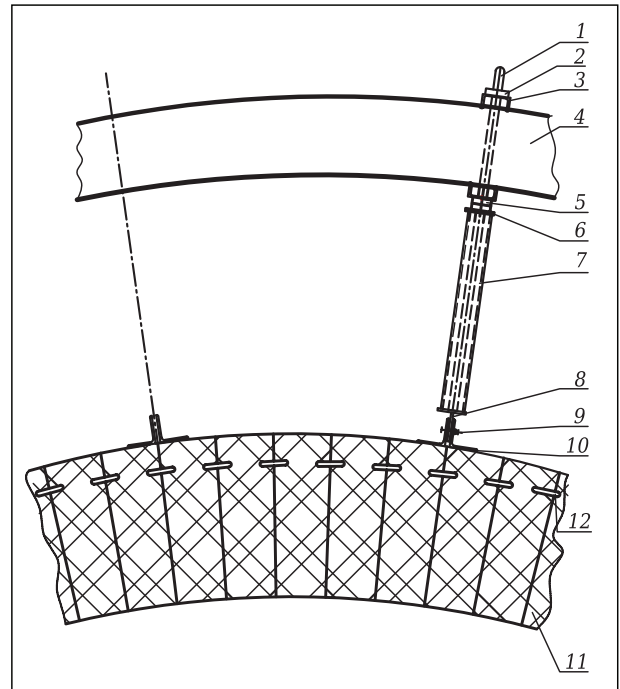


Рис. 9. Продольный разрез крепления свода подвесками: 1 — тяга; 2 — клин; 3 — швеллер; 4 — несущие дуги; 5 — прокладка; 6 — шайба; 7 — трубка; 8 — подвесная пластина; 9 — болт; 10 — уголки; 11 — кирпич; 12 — штырь

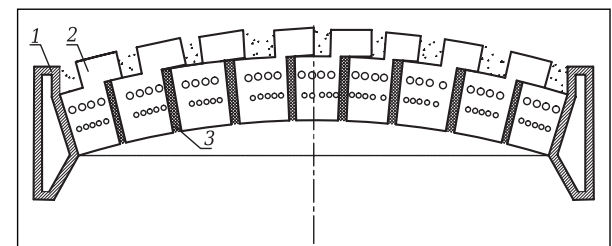


Рис. 10. Усовершенствованный свод: 1 — опора; 2 — специальное изделие; 3 — высокотемпературный огнеупорный клей

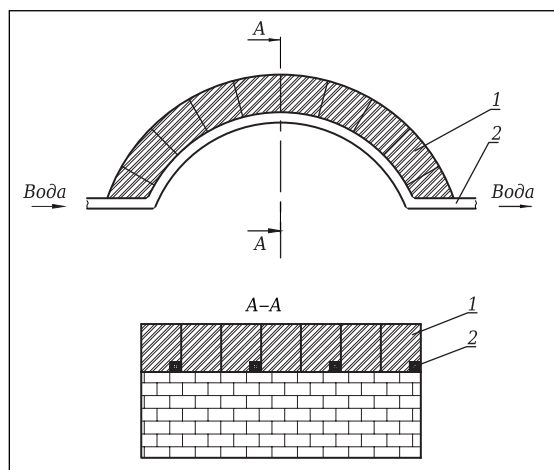


Рис. 11. Применение глissажных труб при кладке сводов РТП: 1 — огнеупорная футеровка ПХС; 2 — глissажные трубы

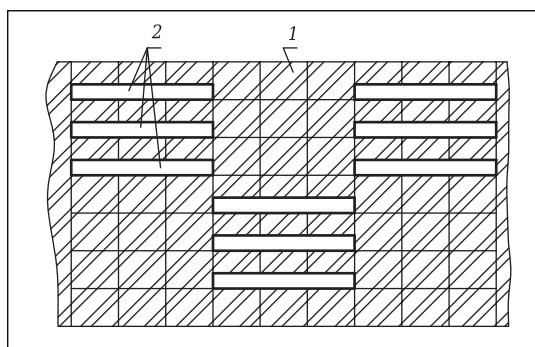


Рис. 12. Схема расположения секций глissажных труб в стенах РТП: 1 — огнеупоры; 2 — глissажные трубы

футеровки является перспективным, поскольку использование глissажных труб безопасно при их поломке, так как объем воды или пара в них небольшой. Глissажные трубы уменьшают потери тепла через свод. Их использование позволяет снизить общую температуру сводов, следовательно,

но, замедляется процесс взаимодействия футеровки с продуктами возгона, проникновение газов в поры огнеупора происходит на меньшую глубину; ввиду этого происходит меньшее разрушение и скалывание огнеупоров. Применение глissажных труб повышает стойкость футеровок в 2,0–2,5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен вопрос применения огнеупорных изделий стандартных размеров. Стандартные изделия в основном имеют форму параллелепипеда или клина, что приводит к снижению их предела прочности при изгибе, сдвиге. Также стандартные изделия имеют одинаковую пористость во всем объеме изделия, что ведет к их повышенной теплопроводности, вызывая большие энергопотери при эксплуатации тепловых агрегатов. Использование изделий стандартного размера приводит к увеличению количества швов в кладке. Большая поверхность кладки, контактирующая с расплавом, вызывает повышенный коррозионный износ футеровки.

Авторами были разработаны специальные огнеупорные изделия с регулируемой пористостью, обладающие специальным зацепом, исключающим выпадение изделий при службе. Разработанные фурменные блоки уменьшают количество швов в фурменном поясе в 9 раз и имеют высокие показатели физико-механических свойств. Фурменные блоки также рационально использовать в шпуровых узлах РТП вместо стандартных изделий.

Авторами было предложено использовать в сводах и стенах РТП, печах кислородно-факельной плавки, мартеновских печах глissажные трубы, понижающие температуру службы кладки.

Испытания и внедрение вышеприведенных конструкций и форм изделий позволили увеличить стойкость футеровок горизонтальных конвертеров, РТП, мартеновских печей, вельц-печей в 1,8–2,5 раза, снизить энергозатраты на проведение металлургических процессов на 20–30 %.

Библиографический список

1. **Словиковский, В. В.** Футеровка горизонтальных медно-никелевых конвертеров повышенной стойкости / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 39–42.
2. **Slovikovskii, V. V.** More durable lining for horizontal copper-nickel converters / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Industr. Ceram. — 2014. — Vol. 54, № 1. — P. 463–466.
3. **Словиковский, В. В.** Высокостойкие футеровки шпуровых узлов рудно-термических печей / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2015. — № 2. — С. 3, 4.
4. **Slovikovskii, V. V.** Durable linings for the tap holes of ore-roasting furnaces / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Industr. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 1–4.
5. **Словиковский, В. В.** Кладки футеровок высокотемпературных металлургических агрегатов из специаль-

ных огнеупорных изделий / В. В. Словиковский // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 7, 8.

4. **Словиковский, В. В.** Футеровка свода мартеновской печи / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2013. — № 8. — С. 7–9.

Slovikovskii, V. V. Increased life for open-hearth furnace roof lining / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Industr. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 272, 273.

5. **Словиковский, В. В.** Эффективные высокостойкие футеровки для вельц-печей / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2014. — № 8. — С. 3–7.

Slovikovskii, V. V. Effective highly resistant waelz kiln linings / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Industr. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 277–280. ■

Получено 28.03.17

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2018 г.

К. т. н. **А. С. Завёрткин** (✉), к. г.-м. н. **Р. В. Садовничий**

ФГБУН «Институт геологии Карельского НЦ РАН»,
г. Петрозаводск, Россия

УДК 549.21.02(470.22):666.76

ПРИМЕНЕНИЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД В ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО

Представлены результаты изучения эффективности использования шунгитовых пород в огнеупорных материалах в качестве связующего. Показано, что составы огнеупоров с шунгитовым связующим имеют лучшие показатели физико-химических свойств, чем составы с традиционной графитовой связкой.

Ключевые слова: шунгитовые породы, шунгитовый углерод (ШУ), углеродсодержащее связующее, антиоксиданты, карбид кремния, огнеупорные материалы, система оксид – углерод – азот.

В настоящее время основное требование металлургов к огнеупорам связано с повышением стойкости футеровки печей и улучшением качества выплавляемого металла. Для полного удовлетворения этих требований необходимо создание материалов нового поколения, представляющих собой класс огнеупоров системы оксид – углерод – азот, которые можно получать методом карботермического азотирования различных природных и техногенных материалов, в том числе ряда бескислородных соединений (боридов, карбидов, нитридов) [1]. В качестве углеродсодержащих компонентов в системе оксид – углерод – азот могут быть использованы графит, бой электродов, высокотемпературный пек и др.

Интерес огнеупорщиков и металлургов к углеродным материалам (графиту, саже, стеклоуглероду, древесному углю) имеет устойчивую тенденцию к росту, вследствие чего в настоящее время идет интенсивный поиск новых источников природного и техногенного углерода. Углерод обладает высокой температурой плавления, не смачивается большинством жидкостей и расплавов металла, инертен к шлаковым и другим агрессивным средам, кроме окислительной [2]. Углеродизация огнеупоров существенно повышает их шлакоустойчивость, если углерод защищен от окисления введением в состав огнеупоров антиоксидантов, в качестве которых используют азот или нитраты, нитриты, нитриды. В углеродсодержащих огнеупорах азот является одним из лучших антиоксидантов, он повышает также их

шлакоустойчивость, а переходя из огнеупора в металл, улучшает качество некоторых марок сталей.

В настоящее время в качестве основных источников углеродного сырья для металлургии и машиностроения используют металлургический и литейный кокс, мазут, природный газ, графит и др. Для устойчивого развития этих отраслей сырьевая база должна быть достаточно гибкой и основываться на применении различных видов взаимозаменяемого органического сырья. С этой точки зрения в Северо-Западном регионе России большую ценность представляют шунгитовые породы, значительные запасы которых сосредоточены в Республике Карелия.

Шунгитовые породы являются уникальными геологическими углеродсодержащими образованиями, широко распространенными в пределах Онежской структуры. Породы включают углеродистую (органическую) и минеральную составляющие. Углерод шунгитовых пород обладает специфической графеноподобной структурой [3] и рассматривается как особая природная аллотропная модификация углерода — шунгит или шунгитовый углерод (ШУ). Минеральный состав шунгитовых пород из разрабатываемых в настоящее время Зажогинского и Максовского месторождений представлен главным образом ШУ, кварцем (>75 об. %), серицитом, хлоритом, пиритом, в меньшей степени карбонатами, биотитом, альбитом и другими минералами. Размер минеральных зерен обычно не превышает 1 мкм. Главными химическими компонентами шунгитовых пород являются углерод (в форме шунгита), содержание которого колеблется от 21 до 45 мас. %, и кремнезем (преимущественно в форме кварца), содержание которого изменяется от 25 до 65 мас. % [4, 5]. В настоящее время существует ряд классификаций шунгитовых по-



А. С. Завёрткин
E-mail: talanova@krc.karelia.ru

род, основными критериями которых являются содержание углерода, кремнезема и других химических компонентов, характер распределения ШУ, особенности залегания и минеральный состав шунгитовых пород. Одной из наиболее часто используемых является классификация, предложенная Л. П. Галдобиной с соавторами [6], согласно которой шунгитовые породы подразделяются на 12 групп по содержанию углерода, кварца и алюмосиликатов (рис. 1).

В шунгитовых породах наблюдается прочная связь ШУ с силикатами, на что указывает тот факт, что породы не поддаются обогащению механическим способом [7]. ШУ равномерно покрывает поверхность минеральных зерен пленкой в виде чешуек. Вследствие этого основным отличием шунгитового порошка от графитового является то, что в первом нет зерен кварца и силикатов без ШУ даже при содержании углерода в породе 20–30 мас. %. В графитовом порошке даже при содержании углерода более 80 мас. % материал дифференцирован и некоторые части его зерен представлены чистой минеральной фазой [7, 8].

Высокая химическая активность ШУ в окислительно-восстановительных процессах близка к реакционной способности кокса, как, например, в металлургических процессах получения литейного и передельного доменного чугуна. Шунгитовые породы обладают также исключительной стойкостью по отношению к агрессивным средам, высокой электропроводностью, значительной механической прочностью, термостойкостью и малой теплопроводностью. Тонкая дисперсность минеральной составляющей шунгитовых пород и ее равномерное распределение создают исключительно развитую контактную поверхность с ШУ, которая достигает нескольких квадратных метров на 1 г породы. Равномерное распределение в шун-

гитовых породах минеральной и углеродной фаз обеспечивает биполярность свойств получаемых из них порошков-наполнителей, что имеет определенное значение при использовании их в производстве высокопрочных композиционных материалов [5].

Результаты комплексного изучения шунгитовых пород показали высокую перспективность их использования в электротермических процессах, в частности при выплавке ферросилиция, силикомарганца, карбида кремния, в качестве карбюризатора при получении синтетического чугуна. Наиболее перспективным сырьем для производства ферросплавов являются шунгитовые породы группы IIIA (см. рис. 1) с содержанием кремнезема 52–58 мас. %, углерода 30–33 мас. % и плотностью 2300–2400 кг/м³ [9]. Шунгитовые породы этой группы характеризуются стабильным отношением доли сложных силикатов к углероду, которое не превышает 0,85; остальную долю занимает кварц, содержание которого не менее 56 мас. %, или, по данным, приведенным в работе [5], 100–1,85С.

Цель настоящей работы — изучение эффективности использования шунгитовых пород в огнеупорных материалах в качестве связующего. Для получения связующего была применена смесь шунгитовых пород разновидности IIIA Зажогинского месторождения с содержанием углерода от 28 до 37 мас. % и отходов графитации электродного производства (С 72 мас. %, SiO₂ 13,46 мас. %, SiC 10,04 мас. %) с добавкой в некоторых случаях графита. Для повышения огнеупорности связующего в его состав вводили также SiC, кристаллы которого имеют температуру плавления 2700 °С, металлический кремний, аммониевый лигносульфонат. В качестве антиоксиданта применяли газообразный азот. Карбидкремниевые изделия в производстве могут быть изготовлены на органической или глиняной связке. Недостатком первых (на органической связке) служит высокая пористость от 30 до 35 об. %, для ее снижения в качестве уплотнителя применяют Si₃N₄, который отличается высокой стойкостью к коррозии [10]. Связующее получали путем тонкого помола шихт в вибромельнице до размера зерен менее 0,05 мм; для сравнения свойств полученного материала одну часть образцов готовили с добавкой шунгитовой породы, другую — без добавки. Состав связующего, мас. %: SiC 10–15, кристаллический кремний 80–90, смесь шунгитовой составляющей и отходов графитации электродного производства 0,5–2,0, отходы моноэтаноламина 0,2–0,4, технический аммониевый лигносульфонат 1,0–1,5.

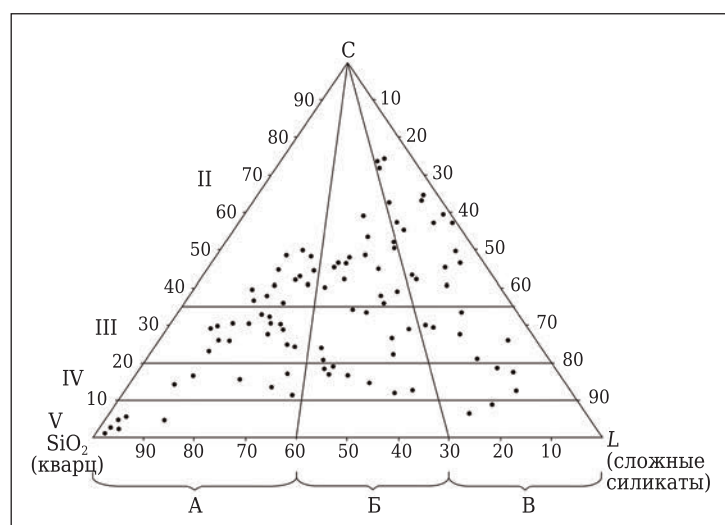


Рис. 1. Химико-генетическая классификация шунгитовых пород [6]

Образцы для определения физико-керамических свойств огнеупоров готовили из шихты, состоящей из 80 мас. % SiC и 20 мас. % связующего. Образцы диаметром 36 и высотой 50 мм получали прессованием под давлением 80 МПа. Для увлажнения сухого порошка перед прессованием образцов применяли аммониевый лигносульфонат. При выборе составов и методики исследования учитывали данные, представленные в работе [11].

Высушенные и обожженные в муфеле в среде азота при 1450 °С с выдержкой 25 ч образцы с шунгитовым связующим имели окисляемость 2,0–2,5 %, предел прочности при сжатии 210–260 МПа и термостойкость (1300 °С – вода) более 25 теплосмен; у образцов без шунгитового связующего аналогичные показатели составляли 5 %, 120 МПа и 20 теплосмен. Таким образом, связующее с добавкой шунгитового порошка имеет лучшие показатели свойств. Разрабатываемое связующее может быть пригодным для получения огнеупорных материалов, изготовленных на основе SiC, для футеровки обжиговых печей. Высокоогнеупорные материалы на шунгитосодержащей связке с матрицей из зернистых высокоогнеупорных компонентов могут быть использованы также при производстве композиционных газонепроницаемых плотных огнеупорных изделий.

Как показали исследования и опытно-промышленные испытания масс для желобов доменных печей с добавкой шунгитового связующего, в футеровке происходит образование карбида кремния, увеличивающего ее стойкость [12]. В ряде случаев в футеровке с шунгитовым связующим наблюдались также специфические трубчато-волокнистые микроскопические образования (по данным сканирующей электронной микроскопии — СЭМ), показанные на рис. 2. Образование Si_3N_4 в связке, в состав которой входит шунгитовый наполнитель, содержащий активный углерод и SiO_2 в пропорциях, близких к требуемым, происходит за счет продувки образцов и технических изделий азотом.

Таким образом, введение измельченной шунгитовой породы в состав огнеупорного связующего способствовало снижению окисляемости, повышению прочности и термостойкости огнеупорных изделий, а также обеспечивало диффузию азота вглубь образцов за счет создания дополнительных пор, которые образовывались при

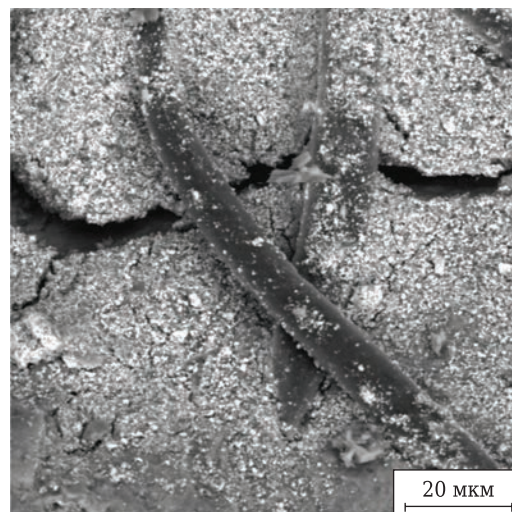


Рис. 2. Трубчато-волокнистые образования в футеровке с шунгитовым связующим (СЭМ, BSE-детектор)

1450 °С. В плотноспрессованном сырце одновременно с азотированием кремния, увеличением объема и образованием Si_3N_4 происходит формирование сети новых каналов за счет преобразования шунгитовой составляющей и отхода графитации. В этих условиях диффузия азота в центральную зону прессовки не тормозится и азотирование происходит равномерно по всему сечению, а содержание остаточного кремния становится минимальным. Составы огнеупоров с шунгитовой связкой имеют лучшие показатели, чем составы с традиционной графитовой связкой. Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать карельские шунгитовые породы третьей разновидности в качестве углеродсодержащего связующего для производства высокоогнеупорных материалов системы оксид – углерод – азот. Кроме того, можно сделать вывод о меньшем окислении углерода в составе футеровочных масс при введении в них графитовой или шунгитовой составляющей более мелкозернистого состава. В качестве рекомендации можно также предложить использование для производства углеродсодержащих футеровочных масс электроплавленных материалов. Эти материалы наряду с введением в систему антиоксидантов уменьшают степень окисления углерода в футеровке благодаря более высокой плотности зерен огнеупорного компонента, таких как электроплавленный кварц, периклаз и др.

Библиографический список

1. Швейкин, Г. П. Окниты — новый класс огнеупоров системы оксид – углерод – азот / Г. П. Швейкин, Л. Б. Хоршавин // Новые огнеупоры. — 2002. — № 6. — С. 25–28.
2. Борисов, В. Г. Исследования нестандартного графита Завальевского и Кыштымского месторождений / В. Г. Борисов, И. Я. Прохорова, Ю. С. Родгольц [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 1. — С. 30–34.

3. Борисов, В. Г. Investigations of nonstandard graphite of Zavale and Kyshtym deposits / V. G. Borisov, I. Ya. Prokhorova, Yu. S. Rodgol'ts // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 1/2. — P. 38–42.
4. Рожкова, Н. Н. Наноуглерод шунгитов / Н. Н. Рожкова. — Петрозаводск : КарНЦ РАН, 2011. — 100 с.
5. Шупцов, В. В. Перспективы производства огнеупорных материалов на основе минерально-сырьевых

ресурсов Республики Карелия / В. В. Шипцов, А. С. Завёрткин, В. И. Соколов // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 27–29.

5. **Калинин, Ю. К.** Шунгиты Карелии — для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине / Ю. К. Калинин, А. И. Калинин, Г. А. Скоробогатов. — СПб. : УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. — 219 с.

6. **Галдобина, Л. П.** Типы и свойства шунгитовых и шунгитсодержащих пород // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Л. П. Галдобина, В. И. Горлов, Ю. К. Калинин ; под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. — Петрозаводск : Карелия, 1975. — С. 20–29.

7. **Глебашев, С. Г.** Минералогия шунгитосных пород СНГ (Карелия, Казахстан) // Углерод: минералогия, геохимия, космохимия : материалы международного совещания / С. Г. Глебашев [и др.]. Сыктывкар, 2003. — С. 123–125.

8. **Завёрткин, А. С.** Применение реагентов и техногенного сырья для обогащения шунгитовых пород / А. С. Завёрткин, В. И. Тяганова, А. Г. Туполев // Проблемы рационального использования в технологии строительных и технических материалов природного и техногенного сырья Баренцева региона : материалы

второй международной конференции, Петрозаводск, 2005. — С. 71–73.

9. **Тяганова, В. И.** Количественная оценка термостойкости шунгитовых пород / В. И. Тяганова, А. С. Завёрткин // Материалы первого Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. — С. 134–138.

10. **Будников, П. П.** Технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, А. С. Бережной, И. А. Булавин [и др.]. — М. : Госстройиздат, 1962. — 707 с.

11. **А. с. 1514740 СССР.** Связующее для получения огнеупорных изделий / Федорук Р. М., Питак Н. В., Хмеленко Т. П. и др. ; Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров. — № 4360417/23-33 ; заявл. 06.01.88 ; опубл. 15.10.89, Бюл. № 38.

12. **Завёрткин, А. С.** Высокоэффективная футеровка с шунгитом для желобов доменных печей // Технологические свойства и характеристики минерального сырья Карелии (оперативно-информационные материалы) / А. С. Завёрткин, В. И. Тяганова, И. Ш. Туктамышев ; отв. ред. Е. Ф. Дюккиев. — Петрозаводск : изд. Карельского филиала АН СССР, 1986. — С. 43–45. ■

Получено 17.10.17

© А. С. Завёрткин, Р. В. Садовничий, 2018 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, 8 916 827 96 86
Электронная почта: 06051961@yandex.ru

Д. т. н. **С. Я. Давыдов**¹ (✉), к. т. н. **В. М. Таугер**¹, д. э. н. **А. Н. Сёмин**¹,
А. Ю. Долгих¹, к. т. н. **В. Н. Корюков**²

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

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

УДК 621.867.2.001.24

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТРУБЧАТОГО ЛЕНТОЧНОГО КОНВЕЙЕРА

Перечислены основные повреждения в процессе эксплуатации резиновых и резиноканевых лент трубчатых ленточных конвейеров на Рефтинской ГРЭС и фабрике окомкования Лебединского ГОКа. Предложена новая конструкция трубчатого ленточного конвейера (ТЛК) с застёжкой бортов ленты. Представлена методика расчета застёжки бортов ленты ТЛК. Выполнение условий прочности и жесткости этой застёжки обеспечивается подбором конструктивных параметров захвата с учетом модуля упругости.

Ключевые слова: *трубчатый ленточный конвейер, вставка, застёжка, захват застёжки, выступ застёжки.*

Опыт эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров (ТЛК) при перевозке золы на Рефтинской ГРЭС и железорудных окатышей на фабрике окомкования Лебединского ГОКа показал следующее [1]: основными повреждениями резиновых и резиноканевых лент являются сквозная пробой, сквозной продольный порез, местные повреждения обкладок, вырыв обкладок, поперечные трещины, нарушение бортов и стыковых соединений, истирание резиновых обкладок по всей длине ленты, появление трещин в местах стыковки ленты, образование местных воздушных пузырей.

Воздушные пузыри, образовавшиеся на рабочей поверхности ленты под ее верхней обкладкой, смещаются при попадании на барабаны. Происходит продольное вытягивание воздушного пузыря между обкладками ленты, в результате чего пузырь лопается с образованием дефекта обкладки ленты. Данные дефекты приводят к повреждению внутренних обкладок ленты, что значительно укорачивает срок ее эксплуатации. В процессе движения по трассе происходит закручивание ленты относительно продольной оси трубы. Закручивание приводит к соприкосновению края ленты, выполненного внахлест, с неподвижными элементами промежуточных опор, что приводит к повреждению края ленты, раз-

рушению крайних тросов, а также поперечных соединений отдельных отрезков ленты.

Решение проблем, возникающих при эксплуатации лент ТЛК в рамках импортозамещения, осуществляет коллектив компании ООО «Торговый Дом «Транstechмаш-Восток» с участием ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» путем использования механической, горячей и холодной вулканизации. При соблюдении всех норм и правил наибольшую прочность стыкового соединения (до 90 % от прочности ленты) обеспечивает метод горячей вулканизации. Холодной вулканизацией достигается прочность до 70–80 % от прочности ленты. Механическое соединение дает прочность до 60 % от прочности ленты. Ремонтные работы резиновых и резиноканевых лент производятся как в стационарных условиях ремонтных предприятий, так и непосредственно на предприятиях-пользователях с применением малогабаритных мобильных переносных вулканизационных прессов. Ремонт конвейерных лент выполняется по методике, изложенной в книге [2].

Для увеличения долговечности ленты и снижения вероятности аварийной остановки конвейеров применяют механические способы очистки ленты при помощи скребков. Скребки повреждают поверхностный слой ленты, поэтому для исключения механических способов очистки ленты на ряде предприятий России и стран СНГ применяют трубчатый поворот холодной ветви ленты в местах погрузки-разгрузки сыпучих материалов [3–6].

Для уменьшения энергозатрат, обеспечения технологичности и надежности была предложена



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

на конструкция ТЛК с застежкой [7] бортов ленты (рис. 1).

ТЛК содержит навешенную на натяжной 1 и приводной 2 барабаны завернутую С-образно транспортерную ленту 3. Кромки 4 и 5 (см. рис. 1, б, в) транспортной ленты направлены вверх. Вокруг завернутой транспортной ленты по диаметру D установлены прижимные ролики 6 с возможностью прижатия к наружной поверхности ленты. Направляющие ролики 7 установлены на грузовой ветви ленты в зазоре 8 между направленными навстречу ее кромками 4 и 5. Кромки снабжены вставкой (застежкой) 9, выполненной по всей длине ленты 3. Диаметр D наружной поверхности завернутой транспортной ленты определяется по зависимости

$$D = (B + l)/\pi, \quad (1)$$

где B — ширина ленты; l — ширина вставки при сомкнутом состоянии ленты.

Вставка выполнена с различным заданным градиентом упруго деформированных элементов, взаимодействующих с лентой, — захвата 11 и выступа 10, которые закреплены на противоположных кромках 4 и 5 ленты. Захват выполнен в виде элемента полузамкнутой формы (С-образной или челюстной), охватывающей выступ в виде стержневой формы. Варианты выполнения застежки показаны на рис. 1, б, в. Вариант, показанный на рис. 1, в, удобен как для замыкания трубы, так и для предотвращения ее размыкания в пролете между опорами. Угол β входного участка выступа меньше угла α контакта с челюстями захвата. Малое значение β позволяет облегчить замыкание вставки и предотвратить непопадание выступа в ответный паз

захвата. Большее значение α позволяет обеспечить расчетное усилие, требуемое для размыкания вставки. Конкретные значения размеров вставки зависят от конструктивных особенностей транспортной ленты: наличия тросов в ленте, толщины ленты, а также от усилий при замыкании и размыкании застежки.

Прижимные ролики 6 установлены для поддержания ленты в замкнутом состоянии после участка загрузки и до приводного барабана 2. Пара направляющих роликов 7 для размыкания кромок ленты перед приводным барабаном установлена с возможностью вращения в противоположных направлениях при касании упомянутых частей вставки ленты. При этом по всей трассе грузовой ветви конвейера после участка загрузки и до приводного барабана лента представляет собой замкнутую трубу.

После прохода участка загрузки из желобчатого состояния под воздействием роликов 6 лента приобретает трубчатое сечение. Под действием усилия прижимных роликов 6 выступ 10 вдавливается в захват 11, образуя трубчатую форму ленты. Лента в форме трубы движется по всей трассе грузовой ветви до приводного барабана 2. Размыкание элементов 10 и 11 выполняется с помощью пары направляющих роликов, установленных перед приводным барабаном сразу же после прохождения прижимных роликов.

Основные размеры пары захват – выступ могут быть найдены следующим образом. На рис. 2 показан элемент загруженной материалом трубчатой ленты, ограниченный плоскими сечениями с расстоянием между ними dl . Он расположен посередине пролета между прижимными опорами. По вертикали элемент разделен диаметром

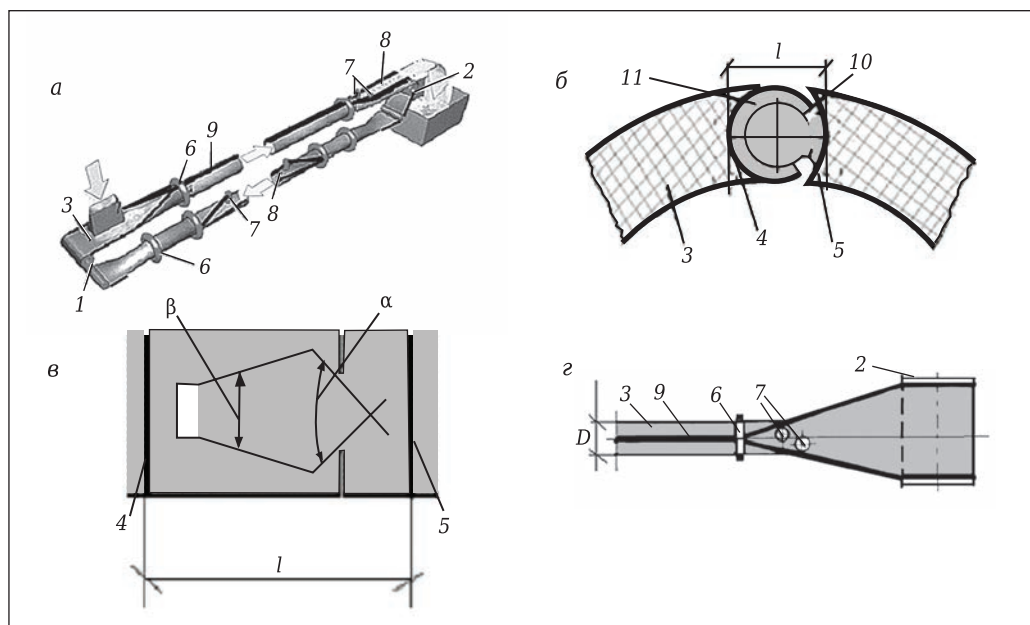


Рис. 1. Схема ТЛК (а), узел взаимодействующих элементов — захвата (б) и выступа застежки в сомкнутом состоянии (в), узел размыкания ленты (z)

на две симметричные половины, причем рассматривается правая половина, а левая заменена жесткой заделкой и силой dN , перпендикулярной к диаметру сечения ленты. Точка C (см. рис. 2) — центр массы транспортируемого материала, в силу малости размера dl она совпадает с центром тяжести фигуры ABD . Размер a — плечо силы тяжести транспортируемого материала dG относительно заделки.

Приведенный ниже расчет выполнен со следующими допущениями: лента представляет собой круговой цилиндр; элемент находится в состоянии равновесия; влияние на него сил, перпендикулярных к плоскостям сечений, не учитывается. В расчете использованы базовые положения теории сопротивления материалов [8]. Относительная деформация наружных волокон ленты ε при свертывании в трубу равна

$$\varepsilon = \frac{\pi \left[\left(r_0 + \frac{\delta}{2} \right) - r_0 \right]}{\pi r_0} = \frac{\delta}{2r_0}, \quad (2)$$

где δ — толщина ленты; r_0 — радиус нейтрального слоя ленты (нейтральный слой делит толщину δ пополам).

В соответствии с законом Гука, напряжение при изгибе наружных волокон ленты σ_n равно

$$\sigma_n = \varepsilon E_1, \quad (3)$$

где E_1 — модуль упругости первого рода для материала, из которого выполнена лента.

С другой стороны,

$$\sigma_n = \frac{dM}{W_{n1}} = \frac{6dM}{dl\delta^2}, \quad (4)$$

где dM — изгибающий момент, обусловленный упругостью ленты и возникающий при свертывании ленты в трубу как реакция на правую половину элемента со стороны левой (отброшенной); W_{n1} — момент сопротивления поперечного сечения элемента изгибу, $W_{n1} = \frac{dl\delta^2}{6}$.

Из формул (2)–(4) определяется значение изгибающего момента dM :

$$dM = \frac{\delta^3 E_1 dl}{12r_0}. \quad (5)$$

В состоянии статического равновесия элемента выполняется равенство

$$\Sigma M = dM + dGa - 2dNr_0 = 0. \quad (6)$$

Вес транспортируемого материала

$$dG = \gamma s dl, \quad (7)$$

где γ — удельный насыпной вес транспортируемого материала; s — площадь фигуры ABD .

Решение уравнения (6) с учетом (7) относительно dN дает формулу для расчета

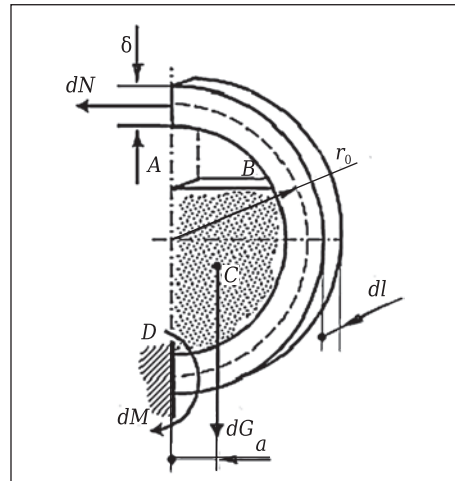


Рис. 2. Элемент нагруженной материалом трубчатой ленты длиной dl

силы, приложенной к выступу со стороны захвата:

$$dN = \frac{\delta^3 E_1 dl}{24r_0^2} + \frac{\gamma s a dl}{2r_0}. \quad (8)$$

На рис. 3 показана схема действия сил на захват со стороны выступа. К челюстям захвата приложены силы, равные $0,5dN$ (показана нагрузка на верхнюю челюсть). Каждая из данных сил является горизонтальной составляющей силы dR давления на упор челюсти. Вертикальная составляющая силы dR равна

$$dR_v = 0,5dN \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}. \quad (9)$$

На челюсть захвата действует изгибающий момент, равный

$$dM_q = dR_v b + 0,5dN f = 0,5dN \left(b \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + f \right), \quad (10)$$

где b — наибольшая возможная величина плеча силы dR_v ; f — высота упора.

Размеры и физико-механические свойства челюсти должны удовлетворять требованиям

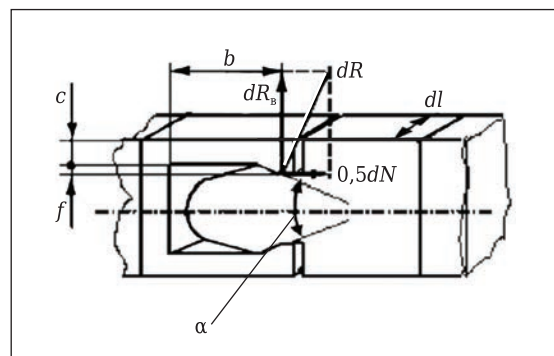


Рис. 3. Схема действия сил на захват со стороны выступа

прочности и жесткости. Требование прочности выражается формулой

$$\sigma_{\max} = \sigma_{\text{и}} + \sigma_{\text{р}} = \frac{dM_{\text{ч}}}{W_{\text{и}2}} + \frac{0,5dN}{cdl} \leq [\sigma], \quad (11)$$

где $\sigma_{\max}$, $\sigma_{\text{и}}$, $\sigma_{\text{р}}$ — максимальное, изгибающее и растягивающее напряжения в корневом сечении челюсти соответственно; c — высота корневого сечения челюсти; $W_{\text{и}2}$ — момент сопротивления изгибу для корневого сечения челюсти, $W_{\text{и}2} = \frac{dlc^2}{6}$; $[\sigma]$ — допускаемое напряжение для материала, из которого выполнен захват.

Требование жесткости формулируется следующим образом:

$$v_{\max} = \frac{dR_{\text{б}}b^3}{3E_2I} \leq [v] = \frac{f}{k}, \quad (12)$$

где $v_{\max}$, $[v]$ — максимальный и допускаемый прогиб челюсти; I — момент инерции корневого сечения челюсти, $I = \frac{dlc^3}{12}$; E_2 — модуль упругости первого рода для материала захвата; k — коэффициент запаса ($k > 1$).

Выполнением условия (12) обеспечивается удержание захватом выступа в пролете между кольцевыми опорами. При выводе формулы (12) изгибающий момент от силы $0,5dN$ на плече f не учитывался ввиду малой величины. Величина коэффициента запаса k зависит от физико-механических свойств материала зажима и динамических нагрузок на него. Подстановка (7) и (10) в выражение (11) и алгебраические преобразования

позволяют получить условие прочности в виде

$$\left(\frac{\delta^3 E_1}{48r_0^2 c} + \frac{\gamma sa}{4r_0 c} \right) \left[\frac{6}{c} \left(b \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} + f \right) + 1 \right] \leq [\sigma]. \quad (13)$$

Подстановка (7) и (9) в выражение (12) и алгебраические преобразования позволяют получить условие жесткости в виде

$$\frac{1}{r_0 c^3 E_2} \left(\frac{\delta^3 E_1}{12r_0} + \gamma sa \right) b^3 \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2} \leq \frac{f}{k}. \quad (14)$$

Выполнение условий (13), (14) обеспечивается подбором конструктивных параметров захвата — размеров b , c , f и угла α — при выполнении его из материала с модулем упругости, равным E_2 .

В процессе движения по трассе происходит радиальное смещение ленты относительно вертикального положения. Данное смещение приводит к соприкосновению края ленты, выполненной внахлест, с неподвижными элементами промежуточных опор, что приводит к повреждению ленты.

Таким образом, для исключения повреждения края ленты и разрушения ее крайних тросов были предложены застежка и методика расчета одного из ее конструктивных вариантов. Использование застежки позволяет исключить взаимодействие края ленты с неподвижными элементами промежуточных опор, приводящее к повреждению ленты и к потреблению дополнительных энергозатрат, возникающих из-за трения при движении ленты.

Библиографический список

1. **Давыдов, С. Я.** Решение проблемы эксплуатации трубчатых ленточных конвейеров ; Тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов, 6–7 апреля 2017 г. / С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев, М. С. Филатов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 28.
2. Подземный транспорт угольных шахт : уч. пос. ; под ред. академика РАН Ю. Н. Малышева и д. т. н., действительного члена Академии горных наук Г. И. Козового. — М. : Академия горных наук, 2013. — 488 с.
3. **Пат. 2019476, Российская Федерация.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Демидов А. Е., Федотов А. Ф., Кабанов В. И. — № 4860663 ; заявл. 29.05.90 ; опубл. 15.09.94 ; Бюл. № 17.
4. **Пат. 2264966, Российская Федерация.** Ленточный конвейер / Давыдов С. Я., Волков Д. Н., Кобелев В. А., Шунин Р. В. — № 2004116731 ; заявл. 01.06.04 ; опубл. 27.11.05, Бюл. № 33.

5. **Давыдов, С. Я.** Использование лент общепромышленного назначения для трубчатых ленточных конвейеров / С. Я. Давыдов, В. С. Шварев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 16–23.
6. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов: исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.
7. Заявка на изобретение RU 2017114686 от 26.04.2017. Ленточный конвейер с трубчатым сечением ленты / Давыдов С. Я., Таугер В. М., Филатов М. С.
8. **Поляков, А. А.** Сопротивление материалов и основы теории упругости : учебник / А. А. Поляков, В. М. Кольцов. — Екатеринбург : УрФУ, 2011. — 527 с. ■

Получено 19.05.17

© С. Я. Давыдов, В. М. Таугер, А. Н. Семин,
А. Ю. Долгих, В. Н. Корюков, 2018 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервал. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Общее количество ссылок в библиографическом списке должно быть не менее 20, с долей зарубежных источников не менее 50 %. Использование DOI обязательно. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм 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.

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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы.

Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

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

Springer Nature предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com

Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. The total number of references in the bibliographic list should be at least 20, with a share of foreign sources of at least 50 %. Please use the DOI number. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of 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 is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- The 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!

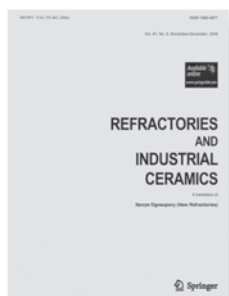


Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «Refractories and Industrial Ceramics» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была 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 80-летию Ю. Е. ПИВИНСКОГО

26 февраля 2018 г. исполняется 80 лет **Юрию Ефимовичу Пивинскому** — доктору технических наук, ученому, инженеру и исследователю-материаловеду в области технической керамики и огнеупоров для ракетно-космической техники и черной металлургии, разработчику высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) и создателю научной школы ВКВС и керамобетонов, теории упаковки частиц керамических суспензий, действительному члену Академии инженерных наук им. А. М. Прохорова, научному руководителю научно-внедренческой фирмы «Керамбет-Огнеупор», Почетному доктору Белгородского государственного технологического университета (БГТУ) имени В. Г. Шухова.

Ю. Е. Пивинский родился 26 февраля 1938 г. в г. Миргороде Полтавской обл. Украины. После окончания Миргородского керамического техникума им. Н. В. Гоголя на протяжении семи лет работал на инженерно-технических должностях в промышленности строительных материалов (гг. Луганск, Белгород) и одновременно учился во Всесоюзном заочном инженерно-строительном институте. Уже в этот период им были опубликованы первые статьи, поданы первые заявки на изобретения, издана первая книга (Производство местных строительных материалов. Белгород, 1963 г.).

В 1963 г. Ю. Е. Пивинский переводится на учебу в МХТИ им. Д. И. Менделеева и в 1964 г. экстерном заканчивает его по специальности «Химическая технология керамики и огнеупоров». С 1965 по 1984 г. научная деятельность Ю. Е. Пивинского была связана с ФГУП НПО «Технология» (г. Обнинск). В 1970 г. он защищает в МХТИ им. Д. И. Менделеева кандидатскую диссертацию (научный руководитель — академик П. П. Будников), в 1981 г. — докторскую. В обнинский период научной деятельности им была разработана для некоторых областей новой техники оригинальная технология кварцевой керамики, ставшая в наши дни классической. Технология кварцевой керамики была успешно применена при производстве обтекателей ракет, а затем — при изготовлении огнеупорных



изделий для непрерывной разливки стали. К этому периоду относится создание на основе работ Ю. Е. Пивинского нового, оригинального и интенсивно развивающегося в последние годы научного направления в технологии огнеупорных керамических и строительных материалов (керамические вяжущие и керамобетоны). Рождение этого научного направления непосредственно связано с открытием Ю. Е. Пивинским эффекта вяжущих свойств полученных по специальной технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Это направление, созданное Ю. Е. Пивинским, обозначило мировую тенденцию развития технологии огнеупорных бетонов и на два десятилетия опередило основные работы в области бесцементных бетонов за рубежом.

В 1984 г. Ю. Е. Пивинский переезжает в Ленинград на работу во Всесоюзном институте огнеупоров. Здесь он создает и возглавляет новую лабораторию огнеупоров на основе керамических суспензий. Разрабатывает и на Первоуральском динасовом заводе внедряет центробежнолитую технологию кварцевых огнеупоров. Принимает активное участие в пуске и освоении Молдавского и Белорусского металлургических заводов, на которых внедрены наливные монолитные футеровки промежуточных ковшей.

Разработке и промышленной реализации технологии кварцевой керамики для производства огнеупоров различного назначения, и прежде всего сталеразливочных, при-

надлежит особое место в научной деятельности Ю. Е. Пивинского. Еще в начале 70-х годов прошлого века в связи с развитием в СССР процесса непрерывной разливки стали весьма острой стала проблема создания огнеупоров для этой цели. Предполагали, что задача могла быть решена посредством применения технологии кварцевой керамики, разработанной Ю. Е. Пивинским во второй половине 60-х годов. Как отмечает Ю. Е. Пивинский в одной из статей, в те годы им была поставлена почти сверхзадача: «...для того, чтобы раздвинуть рамки технологии от технической кварцевой керамики (очень дорогие материалы и изделия для ракетно-космической техники) до огнеупоров аналогичного химического состава с такой же высокой термостойкостью, нужно было решить проблему, как увеличить объемы производства в тысячи раз, а себестоимость материалов снизить в сотни раз». И такая задача была решена, а технология, позволившая резко уменьшить издержки производства с одновременным повышением стойкости в службе этих огнеупоров, уже в течение 25 лет успешно применяется и постепенно совершенствуется на Первоуральском динасовом заводе (ОАО «Динур»).

По ориентировочным данным, за 40-летний период в СССР и России произведено не менее 100 тыс. т кварцевых огнеупоров (из них около 70 % — на Первоуральском динасовом заводе). По современным ценам этих изделий это соответствует около 10 млрд товарной продукции. На протяжении последних 15 лет в ОАО «Динур» в соответствии с лицензией фирмы «Керамбет-Огнеупор» произведено около 100 тыс. т формованных и неформованных керамобетонов. Технологии Ю. Е. Пивинского используют и на других производствах.

На протяжении семи лет (1993–1999 гг.) Ю. Е. Пивинский был профессором и заведующим кафедрой керамики и огнеупоров Белгородской государственной технологической академии строительных материалов. Здесь он создает новые учебные курсы по новым огнеупорам, издает учебные пособия, готовит ряд высококвалифицированных специалистов. В этот же период получает развитие

его научная школа. Параллельно Ю. Е. Пивинский является научным руководителем как проблемной лаборатории керамобетонов при БелГТАСМ, так и научно-исследовательской лаборатории на Первоуральском динасовом заводе. В этот период Ю. Е. Пивинский с сотрудниками разрабатывает ряд принципиально новых процессов и материалов, которые благодаря своей эффективности внедряются в производство. Наряду с достижениями в разработке новых технологий Ю. Е. Пивинским сделан значительный вклад в развитие коллоидной химии и реологии предельно концентрированных дисперсных систем. Его исследования в области дилатантных и тиксотропно-дилатантных дисперсных систем, как и известное «уравнение Пивинского», уже давно стали классическими и многократно приводятся в учебниках и книгах различных авторов.

Ю. Е. Пивинский не только теоретик-исследователь и видный ученый-экспериментатор, но и новатор, отдавший много сил внедрению своих разработок. В творческих стремлениях Юрия Ефимовича постоянно присутствовали неуждимость, стремление двигаться вперед. В 1998 г. он учреждает и возглавляет научно-внедренческую фирму «Керамбет-Огнеупор», являющуюся юридическим владельцем интеллектуальной собственности в области новых технологий огнеупоров. В 2001 г. учреждает филиал фирмы в Санкт-Петербурге («Керамбет-Нева»).

Разрабатываемые и внедряемые Ю. Е. Пивинским ВКВС-технологии носят универсальный характер, они оказываются эффективными не только в области керамики и огнеупоров, но и в производстве стекла, ситаллов, строительных материалов. Технологии на основе ВКВС удостоены золотых медалей Первого международного салона инноваций и инвестиций (Москва, 2001 г.) и юбилейного 50-го Всемирного салона изобретений, исследований и технологий (Брюссель, 2001 г.).

За 50-летний период научно-инженерной деятельности Ю. Е. Пивинским создано 18 книг и опубликовано около 400 статей, из которых около половины переведены и опубликованы в англоязычных изданиях. О широком признании и важном значении научных и технологических разработок Ю. Е. Пивинского свидетельствует тот факт, что согласно Российскому индексу цитирования (РИНЦ) он входит в ТОП-100 самых цитируемых российских ученых по специальностям: металлургия, химическая технология, химическая промышленность.



На конференции огнеупорщиков и металлургов в Москве

Ю. Е. Пивинский является автором 50 изобретений. Трехтомное издание избранных трудов Ю. Е. Пивинского (Санкт-Петербург, 2003, 2012 гг.) содержит 177 статей. При этом примерно половину объема занимают публикации Ю. Е. Пивинского без соавторов. Другие важные книжные издания: Кварцевая керамика (1974 г. с А. Г. Ромашиным), Прессование порошковых керамических масс (1983 г. с Р. Я. Попильским), Керамические вяжущие и керамобетоны (1990 г.), Неформованные огнеупоры (2 издания — 2003, 2004 гг.), Кварцевая керамика и огнеупоры в двух томах (2008 г. с Е. И. Суздальцевым).

В 2006 г. Ю. Е. Пивинский основал благотворительный фонд поддержки молодых ученых в области силикатного материаловедения и нанотехнологий при БГТУ им. В. Г. Шухова. Деятельность фонда направлена на создание условий для успешной научной и педагогической работы, подготовку высококвалифицированных специалистов и в целом на развитие российской науки. Вознаграждение лауреатам фонда выплачивается из средств основателя. Ю. Е. Пивинский — научный консультант ряда производств и научных исследований; меценат молодых ученых РФ и ряда стран СНГ. Он — человек разносторонних интересов, является автором ряда журнальных публикаций о творчестве Н. В. Гоголя и истории родной миргородской земли.

Юрия Ефимовича отличают разносторонность знаний, доброжелательность, тактичность, способность убеждать, принципиальность в отстаивании своих убеждений.

Друзья, коллеги, ученики, а также редакция и члены редакционной коллегии журнала «Новые огнеупоры» сердечно поздравляют юбиляра, желают здоровья, успехов во всех начинаниях, новых творческих достижений.



С академиком Ю. Д. Третьяковым



Четверть века плодотворного сотрудничества с ОАО «Динур» и Е. М. Гришпунном



На Сорочинской ярмарке (2007 г.)

Д. Т. Н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин², Л. В. Остряков³

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

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

³ ОАО «Динур», г. Первоуральск, Россия

УДК 666.762.11:691.5].004.12

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВАННЫХ И НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ВКВС.

Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонных композиционного состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}^*$

Проведены исследования образцов керамобетонных композиционного состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$, сформованных способом пневмотрамбования. Огнеупорные набивные массы подобного состава широко применяют при изготовлении монолитных футеровок желобов доменных печей. Изучено влияние температуры обжига и продолжительной (50 и 100 ч) термообработки образцов в интервале 1300–1390 °С на основные характеристики материала. Обнаружено существенное увеличение массы образцов, обусловленное высокотемпературным окислением содержащегося в бетонах карбида кремния. Предложен метод оценки степени окисления карбида кремния.

Ключевые слова: ВКВС, керамобетон, боксит, плавный кварц, пневмотрамбование, монолитные футеровки, матричная система.

Успешные промышленные испытания опытных партий высокоглиноземистых керамобетонных, полученных на основе ВКВС бокситового шамота, впервые были проведены на НТМК в 1997 г. [1]. За прошедший 20-летний период в ОАО «Динур» по лицензированным ВКВС-технологиям ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор» [2–10] было организовано и осуществлено ширококомасштабное промышленное производство различных видов формованных и неформованных огнеупоров с общим объемом выпуска около 140 тыс. т. При этом с технико-экономической точки зрения наиболее эффективными среди новых огнеупоров являются керамобетонные желобные массы композиционного оксидно-карбидноуглеродистого состава в системе

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$, применяемые для монолитных футеровок желобов доменных печей на многих металлургических комбинатах РФ [6–13].

В настоящей статье рассмотрен состав огнеупорных бетонов, уплотняемых методом пневмотрамбования или набивки, и изучено влияние термообработки на их свойства.

СОСТАВ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМОБЕТОНОВ И ВКВС ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Различные виды бетонов (керамобетонных), получаемых с применением ВКВС, характеризуются полидисперсностью и в основном многокомпонентным составом [10, 12, 13]. Поэтому керамобетоны можно рассматривать как композиционные (гетерогенные) материалы. Исходные формовочные системы при их получении на макроуровне более удобно рассматривать как дисперсные бинарные системы, состоящие из двух компонентов, или фаз: дисперсионной среды (ВКВС, вяжущей системы или суспензии высокодисперсных компонентов смеси) и дисперсной фазы (полидисперсного огнеупорного заполнителя) [12–15].

Независимо от метода формования (вибролитье, вибротрамбование или набивка, прессование) сформированный керамобетон является композиционным материалом, состоящим из матрицы

* Окончание. Части 1–3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 8, 10, 12 за 2015 г., части 4–8 — в № 2, 4, 6, 10 и 12 за 2016 г., части 9–13 — в № 2, 4, 8, 10 и 12 за 2017 г.



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

(вяжущей системы) и заполнителя. Допускается, что матрица обладает свойствами непрерывности, а заполнитель имеет границу раздела. При этом зерна заполнителей ограничено (с поверхности) взаимодействуют с вяжущей системой, которая условно принимается гомогенной и объединяет многочисленные полидисперсные частицы заполнителя. Это придает монолитность и заданную форму изделию или футеровке. Матрица обеспечивает передачу механических и термических напряжений на заполнитель, а также может частично предохранять его от коррозионных воздействий благодаря своей тонкокапиллярной структуре, непроницаемой для расплавов [5, 12–15]. В зависимости от типа и состава огнеупорного бетона объемное содержание фаз может колебаться в пределах 25–60 % для матрицы и 40–75 % для заполнителя.

Следует отметить, что отличительным признаком вяжущих систем керамобетонов и низкоцементных бетонов (НЦОБ) является предельно высокая степень их объемной концентрации, достигаемая полидисперсным составом частиц твердой фазы, а также оптимальной дефлокуляцией (разжижением). Для этой группы бетонов применяют термин Deflocculated Castable — разжижаемые бетоны [16]. Механизмы структурообразования (схватывания) и твердения керамобетонов и бетонов на высокоглиноземистых цементах (ВГЦ) существенно различаются. Если для НЦОБ характерен гидратационный механизм, то структурообразование керамобетонов определяется тиксотропным загустеванием, частичным обезвоживанием [1], а твердение протекает преимущественно по контактно-полимеризационному механизму [12, 13].

На рис. 1 показан зерновой состав огнеупорной массы для набивных футеровок, уплотняемых способом пневмотрамбования [6, 12]. С учетом дисперсности и характеристики исходных компонентов смеси на кривой зернового распределения выделено три характерных интервала (I–III). Интервал I соответствует составу матричной системы бетона и при общем содержании около 40 % охватывает область дисперсности частиц от десятков нанометров до 100 мкм. Матричная система содержит не только ВКВС композиционного состава (28–30 %), но и частицы полидисперсного карбида кремния с размером частиц 3–100 мкм, добавки пластифицирующей огнеупорной глины, а также определенную долю (1–2 %) каменноугольного пека. Моно- и среднезернистый огнеупорный заполнитель (интервал II) состоит примерно из равных долей бокситового шамота и полифракционного карбида кремния с $d_{\max} = 2$ мм, а также легированного корунда фракции 0,1–1,0 мм. Крупнозернистый заполнитель (интервал III) представлен бокситовым шамотом марки MIDD, характеризующимся открытой пористостью около 10–15 % при содержании Al_2O_3 — около 87 % и SiO_2 — 7 % [17, 18]. При введении мелко- (до 100 мкм) и сред-

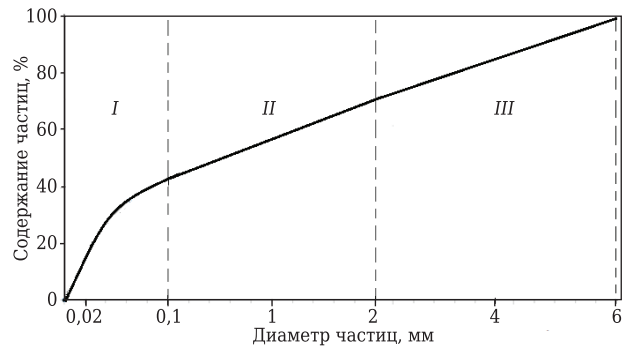


Рис. 1. Интегральная кривая распределения зернового состава огнеупорной набивной массы: I — частицы матричной системы; II — мелкий и среднезернистый заполнитель сложного состава; III — крупный бокситовый заполнитель

незернистого (0,2–2,0 мм) заполнителя на основе SiC при производстве желобных масс высокоглиноземистого состава повышаются шлакоустойчивость, термостойкость, а соответственно, и эксплуатационный ресурс монолитных футеровок. В связи со значительным содержанием в составе масс SiC (14 %) вопрос его окисления в процессе службы является важным.

При окислении SiC наиболее вероятно образование SiO_2 в соответствии с реакциями [19] $SiC + 2O_2 = SiO_2 + CO_2$ и $2SiC + 3O_2 = 2SiO_2 + 2CO$. Согласно [19, с. 40], процесс кристаллохимического превращения $SiC \rightarrow SiO_2$ сопровождается изменением массы на 49,9 % и ростом объема — 107,4 %. Известно [19, с. 60], что при окислении порошков SiC при 1400 °C происходит образование аморфного SiO_2 , а в определенных случаях наблюдается образование кристобалита. Так, для материалов, содержащих наряду с SiC оксид алюминия и графит, в интервале 1100–1300 °C после окисления в течение 20–30 мин образуется кристобалит. При 1400 °C образование кристобалита наблюдается с первых минут окисления [19, с. 60]. На кинетику окисления SiC существенно влияют тип и пористость керамики (самосвязанный или рекристаллизованный SiC) [19]. Введение огнеупорной глины в состав желобных масс улучшает их формуемость в процессе пневмотрамбования. Кроме того, из-за высокой дисперсности она является антиоксидантом [16, с. 595], что замедляет процесс окисления содержащихся в этих массах SiC.

Кроме карбида кремния важным компонентом огнеупорных масс для монолитных футеровок желобов доменных печей является и каменноугольный пек, вводимый в их состав в виде порошка с размером частиц 30–200 мкм (2–2,5 % от общей массы). Данный вид термопластичного пека плотностью 1,1–1,3 г/см³ получают из высокотемпературной коксовой смолы. Эффективность его введения обусловлена тем, что углерод предотвращает проникновение шлака в футеровку. Это связано с его низкой смачиваемостью

шлаком и способностью восстанавливать оксиды железа в шлаке, что приводит к росту эвтектической температуры шлака на поверхности огнеупора с 1330 до 1660 °С. Вязкое шлаковое покрытие, сформированное на поверхности огнеупора, значительно уменьшает износ футеровки [19, 20].

На начальном этапе развития технологии высокоглиноземистых керамобетонов на основе бокситового шамота использовали ВКВС, полученную мокрым измельчением с поэтапной загрузкой материала [1]. Позднее существенное ускорение и упрощение измельчения, а также значительное улучшение свойств керамобетона были достигнуты за счет введения в состав мелющей загрузки высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) в количестве 10–12 % [4, 12]. Это позволило не только осуществлять процесс с одностадийной загрузкой материала, но и существенно повысить термомеханические характеристики керамобетонов за счет процесса вторичного муллитобразования при взаимодействии ВДКС с Al_2O_3 боксита [21, 22].

На реотехнологические свойства ВКВС существенно влияет показатель pH исходной суспензии, который регулируется, как правило, незначительными добавками раствора жидкого стекла [4].

В настоящей работе в качестве исходной применяли ВКВС композиционного состава, состоящего (по массе сухого материала): 66,5 % спеченный китайский боксит марки Rota-HD, 22,0 % плавный электрокорунд и 11,5 % ВДКС. В качестве корунда использована неликвидная фракция корунда (менее 0,25 мм), как отсев при получении абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Согласно ТИ 202-0-Г-2008, содержание

Al_2O_3 в легированном TiO_2 корунде не менее 95,5 %, SiO_2 не более 0,5 %, TiO_2 2–3 %. С учетом различных показателей истинной плотности объемное содержание компонентов в исходной ВКВС составляло, %: ВДКС 18,5, корунд 19,5, боксит 62. Массовое содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе твердой фазы ВКВС находилось около 81 и 14 % соответственно. Содержание других оксидов, согласно данным РФА, составляло, %: TiO_2 2,62, $(CaO + MgO)$ 0,51, $(Na_2O + K_2O)$ 0,19 [17]. Свойства исходной ВКВС композиционного состава: плотность $\rho = 2,76$ г/см³; объемная концентрация твердой фазы ВКВС $C_V = 0,70$; влажность $w = 11$ %, pH = 7,7.

В работе проведены исследования влияния pH не только исходных ВКВС, но и формовочных систем на их основе на характеристики образцов бетонов как исходные, так и после их термической обработки. Изучено влияние pH исходных ВКВС (вариация значений pH в пределах 7,7–9,4) на показатели их открытой пористости $P_{отк}$ и кажущейся плотности $\rho_{каж}$ как исходные (после сушки), так после обжига при 1000 и 1400 °С.

На рис. 2 показаны зависимости показателей $P_{отк}$, $\rho_{каж}$ и предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ термообработанных образцов от значения pH исходных ВКВС для их получения.

Оптимальные значения $P_{отк}$ и максимальные $\rho_{каж}$ для исходных (после сушки) образцов соответствуют pH в интервале 8,3–8,8. После продолжительного (5 ч) обжига при 1000 °С, несмотря на линейную усадку — 0,24 %, показатели $P_{отк}$ образцов при всех значениях pH примерно на 1 % (кривая 2) выше по сравнению с исходными. Разница обусловлена тем, что в процессе обжига удаляется химически связанная вода (около 0,5 %)

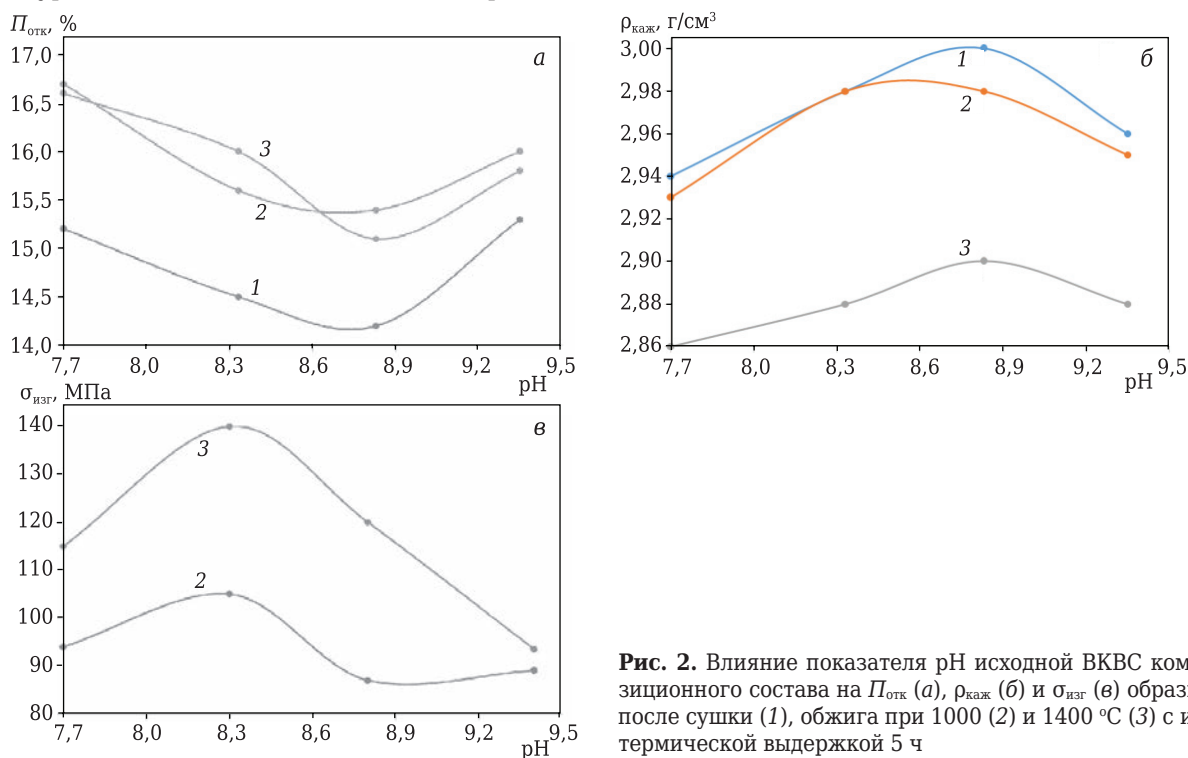


Рис. 2. Влияние показателя pH исходной ВКВС композиционного состава на $P_{отк}$ (а), $\rho_{каж}$ (б) и $\sigma_{изг}$ (в) образцов после сушки (1), обжига при 1000 (2) и 1400 °С (3) с изотермической выдержкой 5 ч

и происходит частичная кристобалитизация высокодисперсного плавленного кварца в материале [23]. Этот процесс протекает с заметным увеличением истинной плотности SiO_2 (с 2,20 до 2,32 г/см³), что и приводит к росту пористости.

Для образцов, обожженных при 1400 °С (кривые 3), характерна $P_{\text{отк}}$, сопоставимая с $P_{\text{отк}}$ образцов, обожженных при 1000 °С (кривая 2). Однако $\rho_{\text{каж}}$ при этом существенно ниже (кривая 3) $\rho_{\text{каж}}$ образцов, соответствующих кривым 1 и 2. Это отличие обусловлено тем, что в процессе 5-ч изотермической выдержки при 1400 °С протекает процесс вторичного муллитобразования [18, 22]. Образовавшийся при этом муллит (около 35 %) имеет меньшую истинную плотность по сравнению с усредненными показателями для исходных материалов. Поэтому данный процесс сопровождается существенным объемным ростом материала с соответствующим увеличением его пористости. Как показано в статье [18], рост образцов аналогичного состава после обжига при 1400 °С с выдержкой 1 ч составляет 1,4 %. В данном случае он существенно ниже — 0,32 %. Это обусловлено тем, что в процессе обжига в течение 5 ч протекает не только вторичное муллитобразование, но и спекание предварительно замуллитизированного материала [17].

Максимальным $\sigma_{\text{изг}}$ характеризуются образцы на основе ВКВС с $\text{pH} = 8,3$ (см. рис. 2, в). Для образцов этого состава после обжига при 1000 °С $\sigma_{\text{изг}}$ составляет 105 МПа (кривая 2), а после 1400 °С — 140 МПа (кривая 3). Характерно, что минимальный $\sigma_{\text{изг}}$ отмечается у образцов с максимальным значением pH (9,4). При $\text{pH} = 9,4$ $\sigma_{\text{изг}}$ понижается до 89 и 93 МПа, максимальный $\sigma_{\text{изг}}$ — 105 и 140 МПа соответственно. Несмотря на то, что $P_{\text{отк}}$ образцов после обжига при 1400 °С при значении $\text{pH} = 9,4$ ниже соответствующих при $\text{pH} = 7,7$, их предел прочности существенно выше (на 25 %). Это обусловлено тем, что для повышения pH вводится большее содержание щелочной добавки в виде раствора жидкого стекла. Вследствие этого в процессе обжига в материале увеличивается содержание стеклофазы, понижающей прочность.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА БЕТОНОВ

На основе ВКВС с исходным значением $\text{pH} = 7,7$ методом смешения с заполнителями готовились формовочные системы с исходной влажностью в пределах 5,1–5,4 % с последующим регулированием значения их pH введением добавки раствора жидкого стекла. Получены три замеса опытной массы со значениями $\text{pH} = 7,2$; 8,0 и 9,1. Изготовление образцов осуществляли методом пневмотрамбования в металлических формах — «балках» размером 230×55×65 мм с применением лабораторной трамбовки марки «Frolich + Klupfel» с частотой движения «пятки» 800 ударов в мину-

ту. Массу при изготовлении образцов укладывали в три слоя с разрыхлением поверхности каждого на глубину 5–7 мм. Далее образцы извлекали из форм и сушили при 25 и 120 °С в течение 24 ч для каждой температуры соответственно. Сухие образцы распиливали алмазной пилой на кубы размером 55×55×65 мм, подвергали термообработке (до 800 °С) и обжигу в интервале 1000–1400 °С. Далее изучали изменение показателей их линейных размеров (усадка или рост), а также $\rho_{\text{каж}}$, $P_{\text{отк}}$ и предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$. Кроме того, изучали изменение массы образцов, обусловленное как дегидратацией и разложением каменноугольного пека (потери массы $m_{\text{пот}}$), так и окислением SiC (прирост массы $m_{\text{пр}}$).

На рис. 3 показаны зависимости кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и открытой пористости $P_{\text{отк}}$ образцов от температуры их термообработки (до 800 °С) и обжига в интервале 1000–1400 °С.

Видно, что $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ исходных образцов после сушки при 120 °С отличаются незначительно.

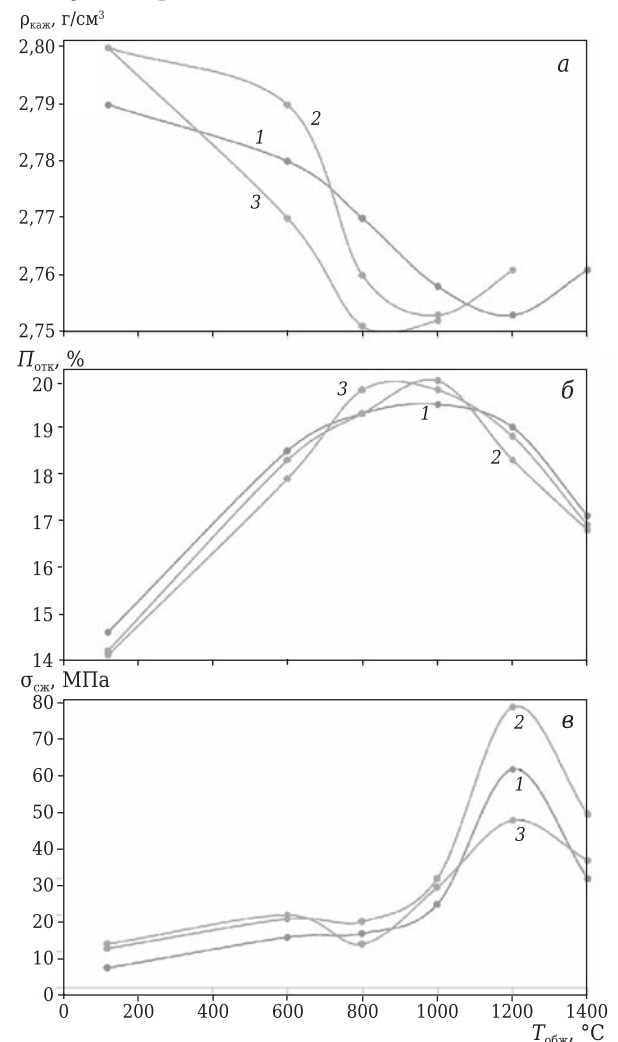


Рис. 3. Влияние температуры обжига образцов набивной желобной массы с продолжительностью изотермической выдержки 5 ч на показатели $\rho_{\text{каж}}$ (а), $P_{\text{отк}}$ (б) и $\sigma_{\text{сж}}$ (в); 1, 2, 3 — массы с исходным значением $\text{pH} = 7,2$, 8,0, 9,1 соответственно

Для образцов с повышенным значением pH (кривые 2, 3) $\rho_{\text{каж}}$ по сравнению с исходной ВКВС (кривые 1) выше на 0,01 г/см³, а $P_{\text{отк}}$ — ниже на 0,5 %. Значительное понижение $\rho_{\text{каж}}$ с аналогичным ростом $P_{\text{отк}}$, определяемое потерями массы при прокаливании $m_{\text{пот}}$, отмечается после термообработки при 800 °С. Максимальная $P_{\text{отк}}$ (19,5–20,0 %) достигается после обжига при 1000 °С. После обжига при 1200 и 1400 °С вследствие спекания матричной системы бетонов отмечается заметное понижение открытой пористости до 16,5–17,0 % с соответствующим ростом $\rho_{\text{каж}}$.

В отличие от незначительного влияния значения pH исходных формовочных систем на показатели $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ (см. рис. 3, а, б) существенно большая разница обнаружена при изучении $\sigma_{\text{сж}}$ образцов (см. рис. 3, в).

Для исходных (высушенных) образцов между кривыми 1 и 2 отмечается разница в показаниях $\sigma_{\text{сж}}$ (5,5 и 10,9 МПа соответственно). Максимальный рост $\sigma_{\text{сж}}$ для образцов всех составов отмечается при увеличении температуры обжига с 1000 до 1200 °С. Так, для исходных образцов (кривая 1) $\sigma_{\text{сж}}$ увеличивается с 23 до 60 МПа, а для образцов (кривая 2) — с 30 до 77 МПа. Следует отметить, что такой рост прочности в отмеченном интервале температур обжига характерен и для образцов на основе высокоглиноземистых ВКВС аналогичных составов [17, 18]. При этом если после обжига при 1000 °С размер образцов не изменился, то после обжига при 1200 °С произошла усадка в пределах 0,15–0,20 %, что примерно в 3 раза ниже, чем у образцов на основе ВКВС (без заполнителей) аналогичных составов [17]. Существенное уменьшение $\sigma_{\text{сж}}$ для образцов всех составов отмечается после обжига при 1400 °С, что было отмечено и для образцов на основе ВКВС аналогичного состава [17].

В интервале 1200–1400 °С протекает процесс образования вторичного муллита в матричной системе бетонов, что сопровождается незначительным (0,1 %) линейным ростом R образцов бетона. Кроме того, в этом же интервале протекает процесс окисления тонкодисперсных

фракций SiC с образованием кристобалита SiO₂ [20]. Наличие указанного процесса следует из зависимости $m_{\text{пот}}$ от температуры термообработки или обжига образцов (рис. 4).

Максимальных значений $m_{\text{пот}}$ (3,1–3,2 %) достигает при обжиге при 1000 °С. При этой температуре полностью удаляется химически связанная вода, содержащаяся в матричной системе огнеупорной глины, — $m_{\text{пот}} = 12,1$ % [24], а также разлагается каменноугольный пек. Резкое уменьшение $m_{\text{пот}}$ образцов после обжига при 1200 и 1400 °С обусловлено окислением SiC с молекулярной массой 40 с образованием SiO₂ (мол. масса 60) в виде кристобалита. Вследствие этого процесса, сопровождаемого практически двукратным увеличением массы, $m_{\text{пот}}$ понижается с 3,1–3,2 до 1,3 %, т. е. почти в 2,5 раза, что сопровождалось уменьшением плотности SiC с 3,21 до 2,30 г/см³ (кристобалит). С учетом компенсации предшествующих потерь массы $m_{\text{пот}}$ за счет дегидратации материала и разложения каменноугольного пека суммарный привес образцов вследствие окисления SiC при 1400 °С составляет 4,4 %.

Из сопоставления данных по $m_{\text{пот}}$ при различных температурах обжига и усредненным значениям $P_{\text{отк}}$ образцов следует их прямолинейная зависимость (рис. 5). Если показатели $P_{\text{отк}}$ образцов в исходном (высушенном) состоянии находятся в интервале 14,0–14,5 % (см. рис. 3, б), то после термообработки при 800 °С $P_{\text{отк}}$ увеличивается до 19,5 %.

Для изучения влияния продолжительной термообработки образцов на их свойства были проведены опыты по однократному и двукратному обжигу в туннельной печи для обжига динаса. Пребывание образцов в интервале 1300–1390 °С составило 50 и 100 ч соответственно. На рис. 6 показаны данные по изменению роста образцов R , $P_{\text{отк}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ после первичного и повторного обжига.

Показатели R после первичного обжига для образцов всех типов достаточно близки и находятся в интервале 1,9–2,1 % (см. рис. 6, а). Существенно меньший R (0,5–0,7 %) отмечается после повторного обжига, что свидетельствует о значительном спекании материала. После первич-

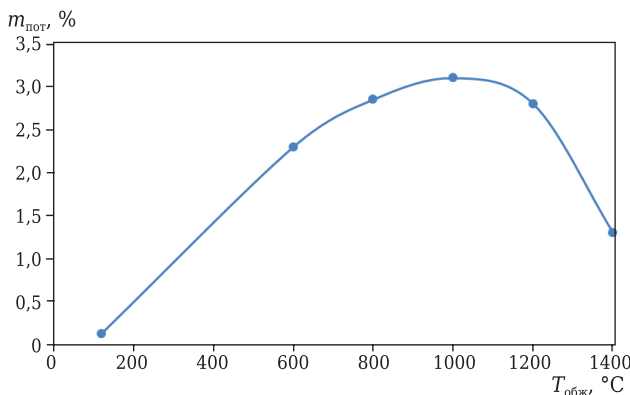


Рис. 4. Влияние температуры обжига образцов набивной желобной массы с продолжительностью изотермической выдержки 5 ч на усредненные $m_{\text{пот}}$

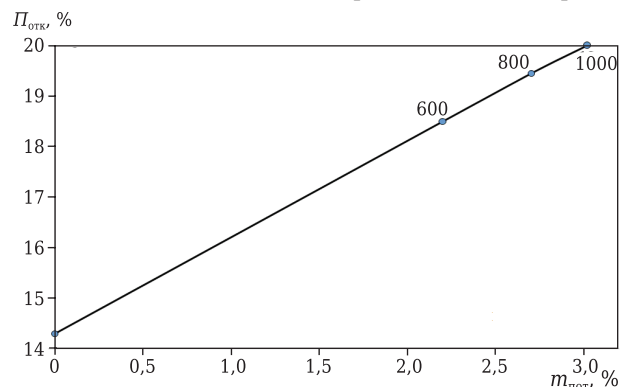


Рис. 5. Взаимосвязь усредненных показателей $P_{\text{отк}}$ и $m_{\text{пот}}$ образцов при их термообработке (600, 800 и 1000 °С)

ного обжига уровень $P_{отк}$ всех образцов весьма близок и находится в узком интервале 21,5–21,8 % (см. рис. 6, б). Это наблюдается при повторном режиме — $P_{отк}$ несколько возрастает (22,7–23,2 %). После первичного обжига максимальный $\sigma_{сж}$ (52 МПа) отмечается у образцов второй партии ($pH = 8,0$), а после повторного обжига в туннельной печи (II) отмечается весьма существенная разница в показателях $\sigma_{сж}$. Максимальным $\sigma_{сж}$ (48 МПа) характеризуются образцы первой партии ($pH = 7,7$), а минимальным — партия 3 ($pH = 9,1$).

Образцы после повторного обжига в туннельной печи по сравнению с первичным характеризуются меньшими показателями P , но большей пористостью и меньшей прочностью. Отмеченная при этом зависимость может быть объяснена данными, показанными на рис. 7. В процессе повторного обжига в туннельной печи происходит увеличение массы материала, характеризующее степень окисления SiC более чем в 1,5 раза. Из того, что суммарное содержание SiC в бетоне составляет 14 %, а окисление SiC с переходом в SiO_2 в форме кристобалита сопровождается увеличением массы в 1,5 раза, следует, что при полном окислении SiC рост массы образцов бетона равен 7 %. С учетом этого на рис. 7, б показаны усредненные для всех образцов показатели окисления $K_{ок}$ при различных режимах термообработки. После 5-ч изотермической выдержки при 1200 и 1400 °C $K_{ок}$ составляет 3 и 24 % соответственно. Однако однократный обжиг в печи приводит к резкому росту $K_{ок}$ до 49 %, а повторный обжиг, соответствующий 100-ч выдержке образцов в интервале 1300–1390 °C, сопровождается ростом $K_{ок}$ в 1,5 раза по сравнению с первичным. Степень окисления при этом составляет 75 %.

Значение pH исходных формовочных систем не оказывает существенного влияния на пористость, плотность образцов, а также степень окисления SiC. Между тем максимальный $\sigma_{сж}$ после самого продолжительного обжига в туннельной печи отмечается для образцов на основе формовочных систем с минимальным значением $pH = 7,2$. Это объясняется меньшим содержанием стеклофазы в образцах на основе составов с $pH = 7,2$.

Основные из изученных свойств опытных образцов в значительной степени определяются степенью окисления содержащегося в их составе SiC. Обусловлено это тем, что окисление SiC с переходом в SiO_2 в форме кристобалита сопровождается ростом объема в 2,1 раза, что существенным образом влияет на объемные изменения, пористость и прочность огнеупорных материалов, содержащих SiC. Это следует из данных рис. 8, где показано влияние $K_{ок}$ SiC в образцах бетона на $\rho_{каж}$ (кривая 1), истинную плотность $\rho_{ист}$ (кривая 2) и $P_{отк}$ (кривая 3) усредненных проб бетона после различных режимов их термообработки, определяющих степень окисления SiC. При этом интервал I значений $K_{ок}$ 0–24 % соответствует уве-

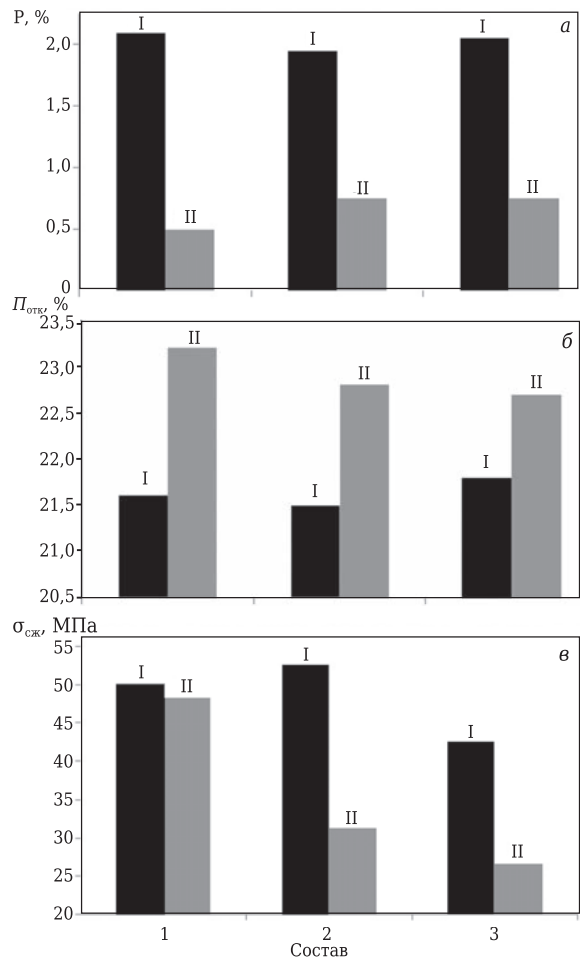


Рис. 6. Показатели P (а), $P_{отк}$, % (б) и $\sigma_{сж}$ (в) образцов после однократного (I) и двукратного (II) обжига в туннельной печи для обжига динаса: 1, 2, 3 — массы с исходным значением $pH = 7,2, 8,0, 9,1$ соответственно

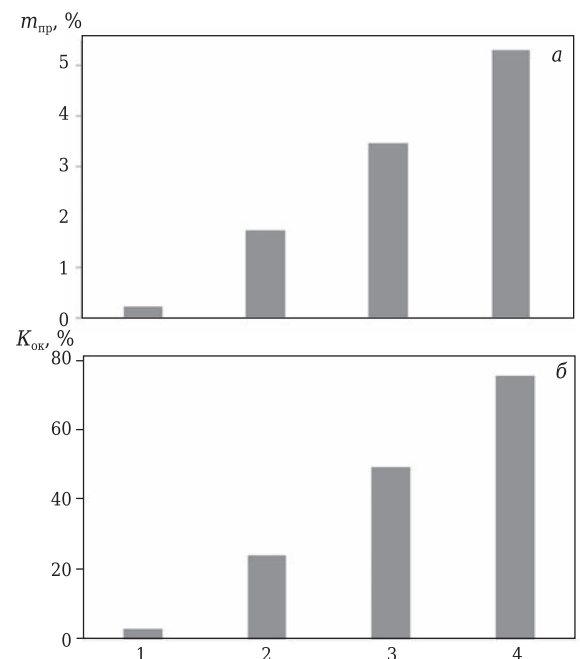


Рис. 7. Показатели $m_{пр}$ образцов (а) и $K_{ок}$ SiC (б) в образцах после их обжига при 1200 °C (1), 1400 °C (2), однократного (3) и двукратного (4) обжига в туннельной печи

личению температуры обжига с 1000 до 1400 °С с изотермической выдержкой 5 ч; интервал II (с 24 до 49 %) — первичному обжигу в туннельной печи с продолжительностью пребывания в интервале 1300–1390 °С — 50 ч; интервал III (49–75 %) — повторному обжигу при тех же условиях.

В процессе термообработки при 1200 и 1400 °С (5 ч) отмечается незначительная доля окисления SiC (2 и 24 %), при этом заметно уменьшается пористость. Уменьшение $\rho_{\text{ист}}$ свидетельствует о протекающих процессах спекания и муллитизации. Продолжительная термообработка в интервале 1300–1390 °С сопровождается значительным ростом $P_{\text{отк}}$ и соответствующим уменьшением $\rho_{\text{каж}}$. Значительное уменьшение $\rho_{\text{ист}}$ при этом обусловлено переходом SiC ($\rho_{\text{ист}} = 3,21 \text{ г/см}^3$) в кристобалит ($\rho_{\text{ист}} = 2,32 \text{ г/см}^3$).

Проведенные исследования минерального состава образцов керамобетона после их дли-

тельной термообработки в процессе однократного и двукратного обжига в туннельной печи для обжига динаса показали заметные отличия их фазового состава после продолжительного пребывания в интервале 1300–1390 °С. Пребывание образцов в данном интервале температур составило 50 и 100 ч соответственно. После первичного обжига содержание муллита находилось в пределах 30–35 %, после повторного его содержание увеличилось до 40–45 %. Содержание корунда с увеличением выдержки понижается после первичного обжига до 45–50 %, после повторного до 40–45 %. Содержание карбида кремния также снижается после первичного обжига до 6–8 %, после повторного до 5–7 %. Суммарное содержание соединений титана и силикатной стеклофазы после первичного и повторного обжига отличается незначительно и составляет 2–3 и 1–2 % соответственно*.

Следует отметить, что в проведенном исследовании термообработка образцов осуществлялась в кислородсодержащей воздушной среде, а эксплуатация изученных огнеупорных бетонов осуществляется в иных условиях. При эксплуатации рабочая поверхность бетона за счет расплава чугуна и шлака в большей части оказывается изолированной от воздушной среды и процессы как окисления SiC, так и выгорания углерода протекают в ограниченной степени. В связи с этим реальные показатели пористости бетона в рабочей зоне не превышают 16–18 %, а их показатели прочности значительно выше, чем это следует из приведенных в статье результатов.

Особенность службы огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей состоит в том, что в процессе их эксплуатации формируется так называемая зональная структура материала [25, 26]. Учитывая односторонний нагрев и значительную толщину в сечении монолитных футеровок, в процессе службы создается значительный градиент температур. Вследствие этого по толщине футеровки в процессе ее эксплуатации формируются три условных зоны — рабочая, переходная и малоизмененная. В зависимости от степени износа футеровки (при общей толщине 500–700 мм) толщина рабочей зоны составляет около 60–80 мм, а температура в этой зоне может колебаться в пределах 1400–1480 °С, в переходной зоне толщиной около 200–300 мм температура находится в интервале 900–1400 °С, а в малоизмененной зоне толщиной до 100–200 мм — 200–900 °С. По мере износа футеровки соотношение толщин рассмотренных зон может существенно изменяться (рис. 9).

Футеровка после продолжительной службы приобретает четкое зональное строение, при этом максимальный ее износ наблюдается на границе раздела шлак – чугун. При анализе службы монолитных футеровок желобов домен-

* По данным д. г.-м. н., проф. В. А. Перепелицына.

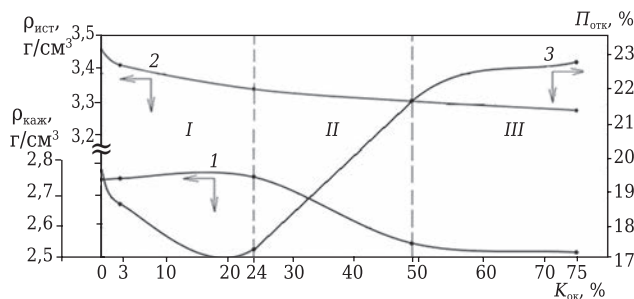


Рис. 8. Влияние степени окисления $K_{\text{ок}}$ SiC в образцах бетона на $\rho_{\text{каж}}$ (1), $\rho_{\text{ист}}$ (2) и $P_{\text{отк}}$ (3)

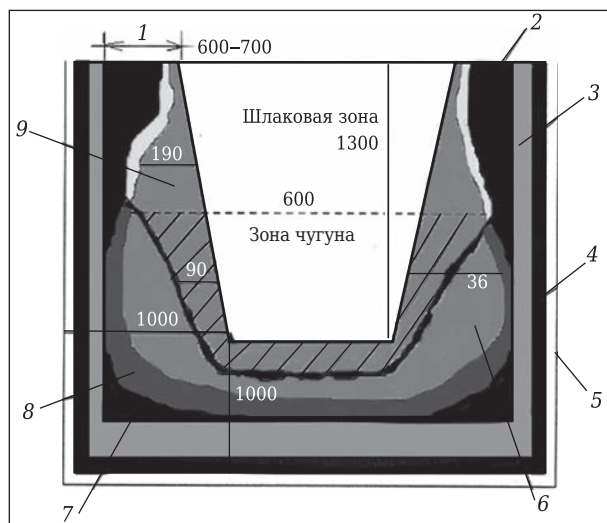


Рис. 9. Износ керамобетонной футеровки желоба доменной печи после выпуска 150 тыс. т чугуна: 1 — исходная футеровка; 2 — неизменный бетон; 3 — арматурная футеровка; 4 — асбестовая изоляция; 5 — металлический каркас; 6 — спекшаяся (рабочая) зона; 7 — неизменная зона; 8 — малоизмененная зона (переходная); 9 — зона износа материала. На рисунке указаны показатели размеров элементов футеровки желоба, мм

ных печей следует учитывать циклический характер их эксплуатации. Согласно данным ОАО «Уральская сталь», одного из основных потребителей набивных масс рассматриваемого в настоящей статье состава ВГМН-27, в доменной печи с суточным выпуском 3500 т осуществляется 6–7 выпусков чугуна с продолжительностью около 3 ч. Следовательно, после каждого выпуска 500–550 т чугуна на протяжении 30–40 мин температура футеровки значительно понижается с последующим ее ростом при очередном выпуске. Среди высоких эксплуатационных характеристик керамобетонов рассматриваемого состава наряду с повышенной термостойкостью и химической устойчивостью следует отметить и их стабильное постоянство объема в широком интервале температур. При температурах, близких к эксплуатационным (около 1200–1400 °С), протекает не только спекание, сопровождающееся значительным упрочнением, но и образование вторичного муллита с оптимальным объемным ростом (до 1–2 %). Это способствует появлению в структуре материала сжимающих напряжений, исключающих возможность появления трещин.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Сравнительная оценка свойств стойкости в службе гнездовых блоков промежуточных ковшей / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, И. В. Галенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 9. — С. 33–36.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Comparative evaluation of the properties and in-service durability of pocket blocks of intermediate layers / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, I. V. Galenko [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 9. — P. 365–368.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Прессование огнеупоров с применением ВКВС на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 3. — С. 19–23.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on high-density ceramic binding suspensions. Pressing of refractories using bauxite-based high-density ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 3. — P. 106–110.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Оценка способов формования бокситовых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 11–14.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Evaluation of methods for molding bauxite ceramic concretes / Yu. E. Pivinskii, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 1997. — Vol. 38, № 5. — P. 180–183.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены свойства образцов керамобетонов композиционного состава в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$, полученных способом пневмотрамбования. Охарактеризованы состав и свойства исходных ВКВС как матричной системы бетонов и приведена характеристика состава огнеупорных заполнителей. Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1400 °С и продолжительности (50–100 ч) термообработки образцов в интервале 1300–1390 °С на показатели их линейных изменений, пористости и прочности. Охарактеризован фазовый состав материалов после длительной термообработки: обнаружен существенный прирост их массы, обусловленный процессом высокотемпературного окисления SiC, содержание которого в бетоне составляет 14 %. По данным привеса массы предложен способ оценки показателя степени окисления SiC при различных параметрах термообработки материала. Охарактеризовано зональное строение керамобетонов изученного состава в процессе их продолжительной эксплуатации в монолитных футеровках желобов доменных печей.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий в системе боксит – кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон // Новые огнеупоры. — 2002. — № 5. — С. 19–26.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.
Pivinskii, Yu. E. Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum – mullite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // Refract. Indust. Ceram. — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.
6. **Гришпун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
Grishpun, E. M. Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBS / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Indust. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.
7. **Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.
Rozhkov, E. V. Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite — modified highly concentrated binding suspensions (HCBS) for use

in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii [et al.] // *Refract. Indust. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

8. **Гришпун, Е. М.** ВКВС и керамобетоны — прорыв в технологии огнеупоров XXI века / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2002. — № 2. — С. 28–33.

9. **Гришпун, Е. М.** Двадцатилетняя эпоха сотрудничества / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский // *Новые огнеупоры.* — 2007. — № 1. — С. 15–25.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 5. — С. 29–39.

Pivinskii, Yu. E. Engineering, manufacturing and servicing of shaped and highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // *Refract. Indust. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 245–253.

11. **Алеништейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алеништейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

12. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.

13. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3. / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследование компонентов вяжущей (матричной) системы новых огнеупорных бетонов. Часть 1. Составы и общая характеристика вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 1999. — № 12. — С. 25–29.

Pivinskii, Yu. E. A study of components of the binding (matrix) system of new refractory concretes. Part 1. Components and general characteristics of binding systems / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // *Refract. Indust. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 11/12. — P. 548–552.

15. **Пивинский, Ю. Е.** Новые огнеупорные бетоны / Ю. Е. Пивинский. — Белгород : БелГТАСМ, 1996. — 148 с.

16. **Luz, A. P.** Refractory castable engineering / A. P. Luz, M. A. J. Bräulio, V. C. Pandolfelli. — GollerVerlagGmbH, Baden-Baden, Germany, 2015. — 734 p.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 12. ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 10. — С. 15–21.

18. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 13. Влияние температуры обжига на фазовый состав, структуру и некоторые свойства материалов на основе ВКВС композиционного состава: боксит, электрокорунд, кварцевое стекло / Ю. Е. Пивинский, В. А. Перепелицын, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов, Д. С. Прохоренков // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 12. — С. 27–35.

19. **Лавриненко, В. А.** Коррозия конструкционной керамики / В. А. Лавриненко, Ю. Г. Гогоци. — М. : Metallurgiya, 1989. — 198 с.

20. **Кащеев, И. Д.** Оксидно-углеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

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

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

22. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 7. О спекании и вторичном муллитообразовании материалов на основе ВКВС композиционного состава в процессе неизотермического нагрева и изотермического обжига / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 10. — С. 42–51.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 7. Sintering and secondary mullite formation of material based on composite-composition HCBS during thermal heating and isothermal heating / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // *Refract. Indust. Ceram.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 344–350.

23. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавящего кварца. Часть 10. О некоторых свойствах кристобалитсодержащих материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 5. — С. 27–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 10. Some properties of cristobalite-containing materials / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refract. Indust. Ceram.* — 2015. — Vol. 57, № 3. — P. 252–257.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 4. Влияние добавок огнеупорной глины на свойства ВКВС композиционного состава, отливок и материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колобов // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 2. — С. 25–33.

Pivinskii, Yu. E. Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 4. Effect of refractory clay addition on properties of compound composition HCBS, castings and materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // *Refract. Indust. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 536–544.

25. **Стрелов, К. К.** Структура и свойства огнеупоров ; 2-е изд. / К. К. Стрелов. — М. : Metallurgiya, 1982. — 208 с.

26. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с. ■

Получено 27.04.17
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
Л. В. Остряков, 2018 г.

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

ООО «Группа «Мagneзит», Москва, Россия

УДК 666.762:66.046.582]:004.94

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМ*

В отделе инжиниринга Группы «Мagneзит» успешно применяется программный пакет FactSage™, позволяющий выполнять расчеты термодинамических равновесий в многокомпонентных системах, строить фазовые диаграммы, рассчитывать вязкость в жидких шлаках и стеклах и др. Применение специализированного программного обеспечения делает возможным проводить как анализ преждевременного износа футеровок, так и предварительный выбор составов огнеупоров, модификаторов шлака или непосредственно шлаковых режимов, оптимальных с точки зрения выполнения металлургических задач и снижения удельных расходов на огнеупоры. Представлены результаты моделирования для процессов, протекающих в агрегатах черной и цветной металлургии.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, футеровка, износ огнеупоров, шлаковая коррозия, предел насыщения, сталеразливочный ковш, ферросплавная печь, конвертер.

ВВЕДЕНИЕ

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

В отделе инжиниринга Группы «Мagneзит» выполняются расчеты термодинамических равновесий в многокомпонентных системах, вязкости жидких шлаков и стекол, построение фазовых диаграмм и другие операции с применением программного пакета FactSage™ (совместная разработка Thermfact (Канада) и GTT-Technologies (Германия)). Применение специализированного программного обеспечения позволяет осуществлять теоретический анализ преждевременного износа футеровок, подбор вариантов состава огнеупоров и модификаторов шлака, а также прогнозировать влияние шлаковых режимов на службу огнеупоров.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2017 г., Москва).



И. В. Кушнерев
E-mail: ikushnerev@magnezit.com

ТЕОРИЯ ПРИМЕНЯЕМЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В общепринятой инженерной практике термодинамические расчеты производят путем определения константы равновесия или изменения свободной энергии простых материальных систем. В реальных условиях расчетные системы усложняются различиями в фазовом составе взаимодействующих веществ, а также большим количеством компонентов. Для обеспечения точности расчетов необходимо не только использовать адекватную модель описания свойств растворов, но и применять численные методы оптимизации термодинамических свойств рассматриваемых систем с применением ЭВМ. Расчеты в FactSage™ основаны на минимизации свободной энергии сложных многокомпонентных систем [1], а также на использовании постоянно дополняемых и уточняемых баз данных и адекватных термодинамических моделей.

Базы данных FactSage™ содержат более 4400 компонентов и 120 неидеальных многокомпонентных растворов. При расчетах с участием шлаков используются базы FACT, включающие сведения о жидкой шлаковой фазе, содержащей SiO_2 – CaO – MgO – Al_2O_3 – FeO – Fe_2O_3 – MnO – TiO_2 – Ti_2O_3 – CrO – Cr_2O_3 – NiO – CoO – Na_2O – K_2O – B_2O_3 – Cu_2O – S – SO_4 – PO_4 – H_2O – F – Cl , и многочисленных оксидных твердых растворах, содержащих такие компоненты, как шпинель, оливин и др.

Шлаковый расплав описан при помощи модифицированной квазихимической модели [2], в которой принимается во внимание ближний порядок. Оксидные твердые растворы смоделированы в рамках модели распределения энергии компонентов (Compound Energy Formalism) [3], учитывающей кристаллическую структуру

каждого раствора. Например, шпинель моделируют, принимая в расчет распределение всех катионов и вакансий (Va) в тетраэдрических (T) и октаэдрических (O) конфигурациях: $[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}]\text{T}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Va})_2\text{O}_4$.

В связи с тем, что в термодинамической модели, используемой для каждой фазы, принимается в расчет фактическое строение, достоверность результатов расчетов для многокомпонентных систем достаточно высока.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Моделирование процессов, происходящих при взаимодействии футеровки с агрессивными средами может быть осуществлено с использованием FactSage™ как путем расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем, так и по модели «противотока» в системе «огнеупор – среда», позволяющей определять возможность взаимодействия для различных соотношений взаимодействующих веществ при заданных давлении и температуре. Взаимодействие во втором случае представляется в виде инфильтрации, как первого этапа взаимодействия агрессивных компонентов (шлака) с огнеупорной матрицей (рис. 1) [2].

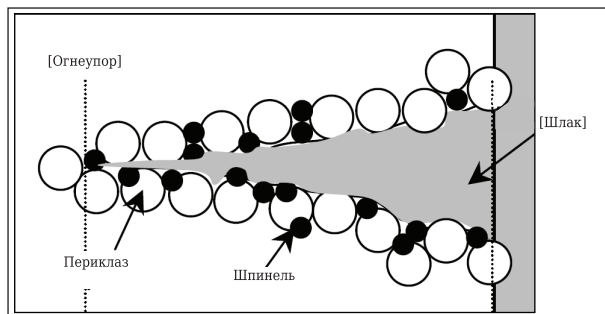


Рис. 1. Модель взаимодействия огнеупора основного состава со шлаком

Моделирование износа футеровки ферросплавной печи

Ферросплавная печь была футерована корундохромоксидными изделиями. В реальных условиях эксплуатации агрегата был отмечен повышенный износ рабочей футеровки. В процессе поиска износостойкого огнеупорного материала для

футеровки ферросплавной печи провели термодинамическое моделирование взаимодействия печного шлака с огнеупорным материалом футеровки, как рекомендованным поставщиком печи, так и альтернативных вариантов.

Составы рабочей футеровки по проекту, печного шлака и альтернативных вариантов футеровки приведены в табл. 1.

Результаты моделирования взаимодействия печных шлаков системы $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с корундохромоксидной футеровкой, используемой в соответствии с проектом, показали возможность полного перерождения корундовой составляющей огнеупора уже при массовой доле шлака около 0,3 (рис. 2).

Увеличение массы Al_2O_3 в шлаке (рис. 3, а) по мере его инфильтрации в футеровку свидетельствует о переходе основного компонента корундохромоксидного огнеупора (Al_2O_3) в шлаковый расплав. Необходимо отметить, что Al_2O_3 огнеупора также участвует в образовании алюмомagneзиевой шпинели (рис. 3, б). Также о переходе части огнеупора в шлак свидетельствует присутствие ZrO_2 в шлаковом расплаве, доля которого снижается по мере увеличения количества шлака (см. рис. 3, а).

Данные рентгенофазового анализа различных зон корундохромоксидного огнеупора после службы подтверждают полученные теоретические результаты. Сравнение сведений из табл. 2 и графиков изменения количества растворов и чистых веществ, изменение состава твердого раствора шпинели в системе показывает хорошую сходимость: в процессе службы корунд переходит в шпинель и частично в шлак, бадделлит переходит в шлак. Обнаруженные на практике алюмосиликаты, по-видимому, в процессе эксплуатации печи находятся в шлаковом расплаве и могли кристаллизоваться в форме отдельных фаз в процессе охлаждения остатков шлака.

Результаты моделирования подтвердили высокую вероятность химического взаимодействия огнеупорной футеровки из корундохромоксидных изделий со шлаковым расплавом в ферросплавной печи. Дальнейшие расчеты были проведены с целью определения возможных вариантов состава футеровки на основе периклаза. Обобщенные результаты показаны на рис. 4.

Максимальная скорость увеличения массы шлака характерна для случая корундо-

Таблица 1. Состав печного шлака и огнеупорных материалов*, мас. %

Компонент системы	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂
<i>Исходные данные</i>							
Шлак печной	40,0–45,0	22,0–26,0	25,0–29,0	≤1,0	≤0,8	–	–
Огнеупор корундохромоксидный	–	1,9	84,0	–	0,2	10,0	3,0
<i>Альтернативный состав рабочего слоя футеровки</i>							
Огнеупор:							
периклазовый	91,5	3,0	–	3,0	2,5	–	–
хромитопериклазовый	52,0	3,0	8,0	–	13,0	24,0	–

* Химический состав огнеупоров приведен в соответствии с каталогами производителей.

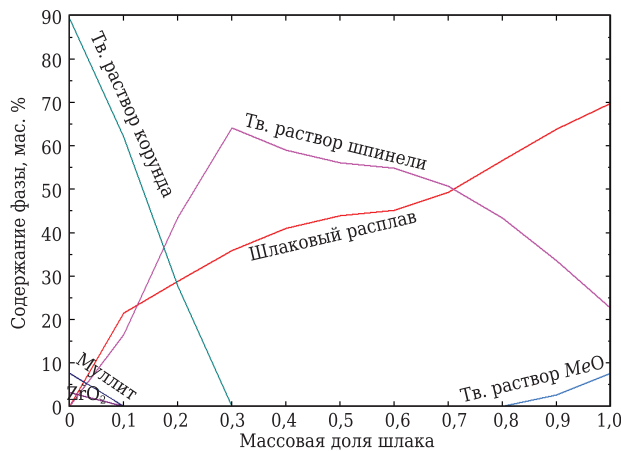


Рис. 2. Результаты взаимодействия корундохромоксидной футеровки со шлаком ферросплавной печи при 1725 °С

хромоксидного огнеупора. Для огнеупоров периклазового и периклазохромитового состава наблюдается единая динамика роста количества шлака, соответствующая постепенной пропитке изделия шлаком с последующим возможным химическим взаимодействием. Количество отдельных оксидов в шлаке монотонно возрастает. По-видимому, химический износ слабо выражен по сравнению с корундохромоксидным огнеупором, что подтверждается и динамикой изменения количества твердых растворов.

Для корундохромоксидного огнеупора наблюдается наиболее интенсивное шпинелеобразование при взаимодействии со шлаком. Шпинель, формирование которой прогнозируется для случая взаимодействия периклазовых огнеупоров со шлаковым расплавом, представляет собой твердый раствор на основе алюмомagneйной шпинели. Анализ состава реагирующих фаз позволяет предположить возможность образования алюмомagneйной шпинели в результате как взаимодействия Al_2O_3 шлака с MgO огнеупора, так и выделения шпинели в виде твердого раствора при достижении насыщения шлака. Рассмотрение твердого раствора шпинели для варианта взаимодействия «хромитопериклазовый огнеупор – шлак» показывает, что в своей основе он является хромшпинелидом — одним из базовых компонентов данного вида огнеупоров.

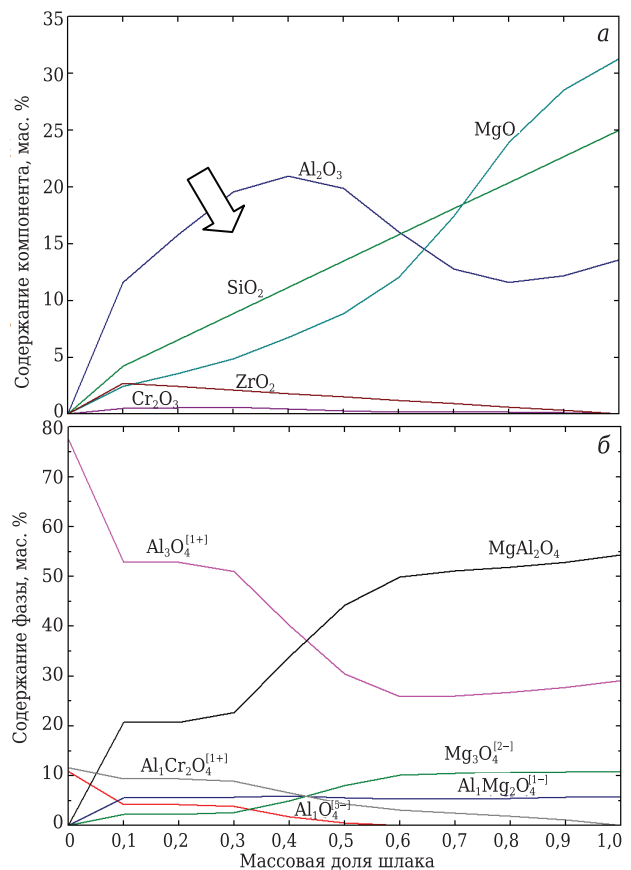


Рис. 3. Изменение состава: а — образующегося шлака; б — твердого раствора шпинели (модель распределения энергии компонентов [3]) в зависимости от доли шлака ферросплавной печи при 1725 °С

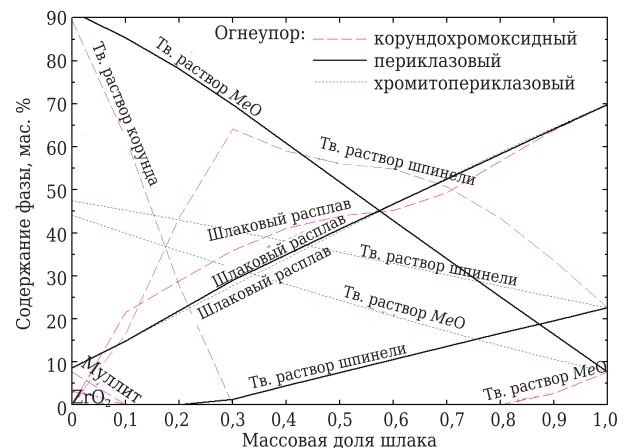


Рис. 4. Результаты взаимодействия футеровок различного состава со шлаком ферросплавной печи при 1725 °С

Таблица 2. Минерально-фазовый состав корундохромоксидных изделий после службы*, мас. %

Фаза	Образец 1			Образец 2		
	наименее измененная зона	измененная зона	рабочая зона	наименее измененная зона	измененная зона	рабочая зона
Корунд	66–68	38–39	–	64–67	42–43	–
Твердый раствор Al_2O_3 – Cr_2O_3	22–25	48–50	–	23–27	43–45	–
Шпинелид (MgO – Al_2O_3 – Cr_2O_3)	–	–	88–90	–	–	86–88
Алюмосиликаты	5–6	9–11	10–12	4–5	10–12	12–14
Бадделеит	2–3	2–3	–	2–3	–	–

* Анализ выполнен в лаборатории материаловедения Группы «Магнезит».

Твердый раствор оксида MeO в случае магнезиальных огнеупоров состоит преимущественно из MgO с небольшим обогащением Fe_2O_3 , Al_2O_3 , а также в случае хромитопериклазовых огнеупоров — Cr_2O_3 . Изменение количества MeO по сравнению с твердым раствором корунда, являющимся базовым компонентом корундохромоксидного огнеупора, говорит о снижении доли MeO за счет постепенного увеличения инфильтрации шлаком как минимум на первой стадии взаимодействия.

С целью экспериментального изучения устойчивости огнеупоров различного состава к шлаку ферросплавного производства, аналогичному шлаку заказчика, провели лабораторные исследования. Состав шлака лабораторных исследований, мас. %: MgO 44,1, Al_2O_3 27,4, SiO_2 22,4, CaO 0,9, TiO_2 0,4, Cr_2O_3 4,3, Fe_2O_3 0,5. Из огнеупоров различного состава были изготовлены образцы трапециевидной формы размерами $225 \times 72 \times 53 \times 42$ мм и вмонтированы попарно в лабораторную вращающуюся печь, оборудованную газокислородной горелкой. В процессе испытания печь разогрели от комнатной температуры до максимальной $1750^\circ C (\pm 20^\circ C)$ с последующим разовым подъемом температуры до $1797^\circ C (\pm 20^\circ C)$. Время выдержки в целевом диапазоне температур составило 7 ч 10 мин. За время испытания (12 ч) общее количество загруженного в печь шлака составило 2,5 кг.

Корундохромоксидные огнеупоры продемонстрировали износ с образованием корочки на рабочей поверхности из алюмо-магнезиохромистой шпинели, препятствовавшей дальнейшей пропитке огнеупора шлаком.

Огнеупоры периклазового состава оказались наиболее пропитанными (глубина ~ 40 мм), но коррозионный износ не наблюдался, и было лишь отмечено насыщение зерен периклаза ионами хрома. Таким образом, твердый раствор шпинели, появление которого прогнозируется термодинамическим расчетом, вероятнее всего, выделяется из шлака.

Хромитопериклазовые огнеупоры оказались не подвержены протеканию коррозионных процессов и имели незначительную область пропитки, в среднем глубиной ~ 8 мм. Изменение состава твердого раствора шпинели, спрогнозированное расчетным путем, свидетельствует о термодинамической возможности взаимного растворения хромшпинелида огнеупора и магнезиальной шпинели.

По результатам исследования можно прийти к заключению:

1) расчеты показали, что периклазовые и хромитопериклазовые огнеупоры могут демонстрировать более высокую устойчивость к физико-химическому взаимодействию с печным шлаком ферросплавного производства (см. табл. 1) по сравнению с корундохромоксидным огнеупором.

Данный факт объясняется более высокой устойчивостью оксида магния и хромшпинелида по сравнению с твердым раствором Al_2O_3 – Cr_2O_3 к взаимодействию с исследованным шлаком ферросплавного производства;

2) расчеты не позволили выявить существенных преимуществ огнеупоров на основе MgO друг перед другом;

3) лабораторные исследования шлакоустойчивости представленных выше огнеупоров демонстрируют преимущество хромитопериклазовых.

Анализ службы футеровки сталеразливочных ковшей

В конвертерном цехе металлургического предприятия изменился режим внепечной обработки в сторону понижения основности рафинировочных шлаков. В результате началось снижение стойкости периклазоуглеродистой футеровки сталеразливочных ковшей. С целью оценки степени влияния изменения режима внепечной обработки на износ огнеупорной футеровки сталеразливочных ковшей и поиска мер корректировки процесса выполнили термодинамическое моделирование.

В качестве рабочей гипотезы предположили влияние изменения шлакового режима на величину предела насыщения шлаков внепечной обработки MgO . Следовательно, переход MgO из футеровки в шлак мог начать происходить более интенсивно вследствие возрастания движущей силы процесса, выраженной через разность значений химического потенциала MgO в шлаке в состоянии насыщения шлака ($\mu_{(MgO)_{шл}}^{нас}$) и по факту ($\mu_{(MgO)_{шл}}$):

$$J_{MgO} = L \frac{\mu_{(MgO)_{шл}}^{нас} - \mu_{(MgO)_{шл}}}{\delta},$$

где J_{MgO} — величина потока MgO из возможного источника (периклазосодержащий огнеупор) в шлаковый расплав; δ — толщина пограничного слоя на границе раздела «огнеупор – шлак»; L — эмпирический коэффициент массопереноса.

В случае $J_{MgO} = 0$ имеет место межфазное равновесие, при $J_{MgO} > 0$ происходит массоперенос MgO в шлак из возможного источника (периклазосодержащий огнеупор), при $J_{MgO} < 0$ шлак становится гетерогенным в результате выделения твердой фазы в виде твердого раствора.

В качестве объекта исследования были выбраны средние составы шлаков трех временных периодов: два — до изменения технологии и один — после изменения технологии, предположительно, повлекшей негативные последствия. Состав ковшевых шлаков в конечный период внепечной обработки металла (далее период 3) представлен в табл. 3.

Анализ состава шлаков провели с применением моделирования в FactSage™ (рис. 5). Из гра-

фиков следует, что достижение максимальной концентрации MgO в шлаке совпадает с началом выделения твердых растворов, содержащих преимущественно MgO, в самостоятельную фазу. Таким образом, термодинамическое моделирование подтвердило возможность теоретической оценки концентрации насыщения шлака оксидом магния (MgO)_{нас}, а также другими оксидами.

Сопоставление результатов расчетов (рис. 6) концентрации насыщения шлака оксидом магния, выполненных по различным эмпирическим моделям:

$$(MgO)_{\text{нас}} = \frac{9,5}{B} + 0,02(t - 1600), \quad (1) [4]$$

где B — основность, $B = \frac{(CaO)}{(SiO_2) + (Al_2O_3)}$; t — температура, °C,

$$\lg(MgO)_{\text{нас}}^{\text{ок}} = 2,308 - \frac{3412}{T} + 0,0218(SiO_2) + 0,00262(P_2O_5) + 0,0163(Al_2O_3), \quad (2) [5]$$

$$(MgO)_{\text{нас}} = 0,922(MgO)_{\text{нас}}^{\text{ок}} + 2,714 \quad (3) [6]$$

и с использованием термодинамического моделирования, показывает общую тенденцию к увеличению концентрации насыщения по мере изменения технологии внепечной обработки. При этом результаты, полученные по уравнению (1), и результаты расчета в FactSage™ демонстрируют достаточную сходимость. Значения насыщения ковшевого шлака по моделям (2) и (3) выше во всех случаях по сравнению с вышеназванными моделями.

Сравнение полученных результатов с фактическим содержанием MgO в шлаках (см. табл. 3) показывает в случае использования моделей (2) и (3) существенное превышение предела насыщения, что на практике означает формирование гетерогенного шлака с нерастворившимися частицами MgO и не может соответствовать положительной практике внепечной обработки.

Результаты расчетов по модели (1) и в модуле Equilib FactSage™ позволяют говорить о более реалистичных результатах по сравнению с фактическим содержанием MgO в шлаке: шлаки в расчетных временных периодах 1 и 2 оказываются насыщенными, а в периоде 3 — ненасыщенными, что подтверждает факт повышенного износа в периоде 3. При отсутствии присадок магниезальных материалов износ футеровки должен увеличиться по причине возрастания движущей силы процесса перехода MgO из огнеупора в шлак.

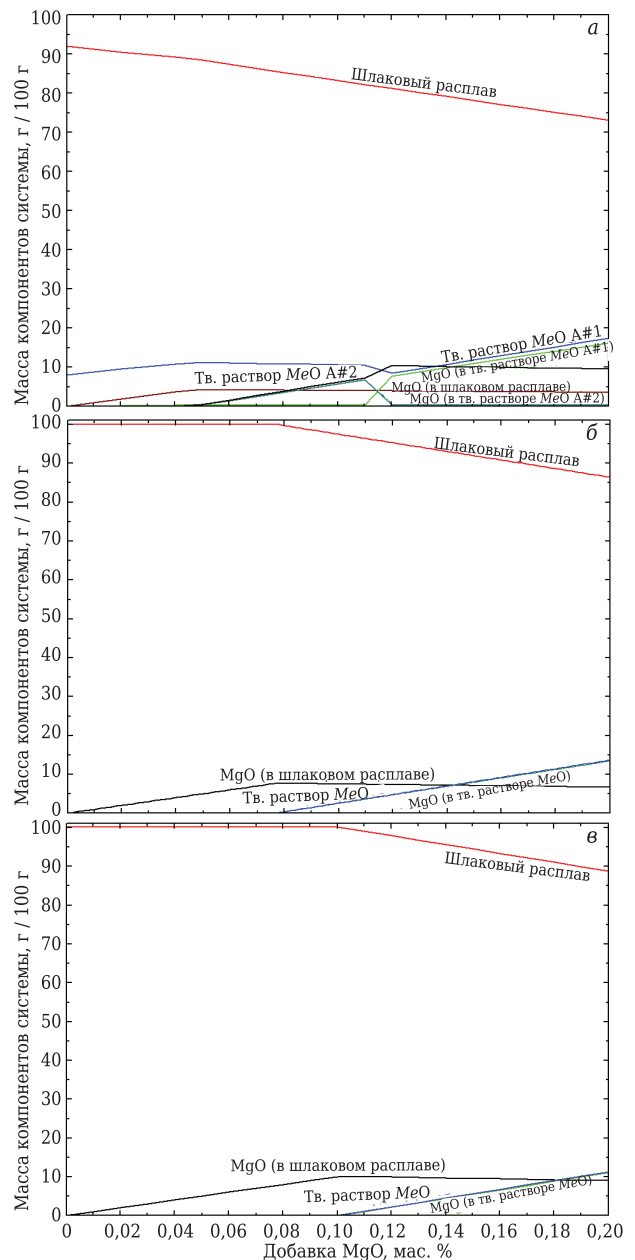


Рис. 5. Изменение фазового и химического состава шлакового расплава в зависимости от добавки (MgO) при 1600 °C: а — шлак № 1 (технология до коррекции); б — шлак № 2 (технология до коррекции); в — шлак № 3 (технология после коррекции)

Корректировка рациональным способом шлакового режима может быть реализована вводом магниезальных присадок в шлак в виде одного из высокомагнезиальных флюсов. На

Таблица 3. Состав шлака внепечной обработки в различные периоды работы цеха, мас. %

Шлак	CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
Шлак № 1 (технология до изменения)	54,8	12,5	2,5	21,0	6,7	0,5
Шлак № 2 (технология до изменения)	48,1	5,9	1,0	35,5	10,0	0,3
Шлак № 3 (технология после изменения)	43,5	3,3	0,9	43,8	8,1	0,2

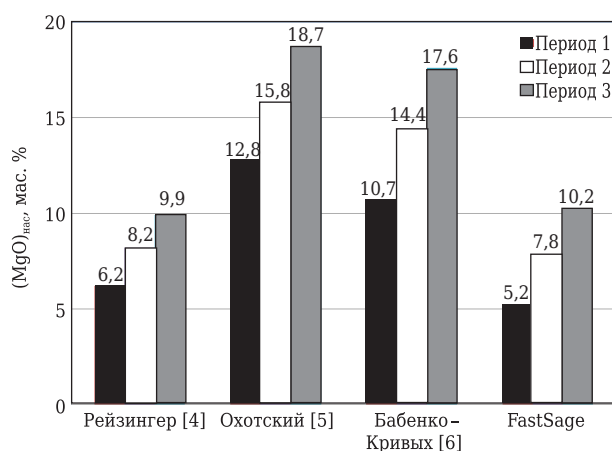


Рис. 6. Концентрация насыщения ковшевого шлака в соответствии с различными моделями

основании выполненного исследования можно сделать следующие выводы:

- 1) подтверждено влияние изменения шлакового режима на величину концентрации насыщения шлака MgO;
- 2) концентрация насыщения MgO в исследуемый период увеличилась по сравнению с более ранней практикой, что является существенным фактором, повышающим износ магниальной футеровки;
- 3) корректировка состава шлака до достижения насыщения MgO будет способствовать снижению величины химического износа магниальной футеровки сталеразливочного ковша.

Износ огнеупоров футерочной зоны горизонтального конвертера медеплавильного производства

В настоящее время основным оборудованием для превращения медного штейна в черновую медь является горизонтальный конвертер. Конвертирование позволяет получить черновую медь в результате окисления серы и железа, содержащихся в штейне, воздухом, подаваемым через специальные фурмы.

Условия службы огнеупоров в горизонтальных конвертерах характеризуются повышенными нагрузками: расплав подвергается интенсивному перемешиванию воздухом под высоким давлением (или воздухом с большим содержанием кислорода). Футеровка подвергается сильной эрозии, особенно в зоне подачи твердой шихты и флюсов. Наибольшему разрушению под воз-

действием эрозии и коррозии подвергается огнеупорный материал в фурменном поясе.

Поставлена задача оценить влияние химического взаимодействия футеровки фурменного пояса со шлаками горизонтального конвертера на износ огнеупоров хромитопериклазового состава, используемых обычно в данной зоне агрегата.

Технология плавки в горизонтальном конвертере состоит из двух периодов. В первом производят окислительное рафинирование сульфидного медьсодержащего расплава (штейна) в присутствии силикатного флюса, в результате чего формируется агрессивный железосиликатный шлак, а сера удаляется через газовую фазу. Во втором периоде конвертирования полученный продукт — белый матт (сульфид меди с небольшим количеством примесей) — подвергают дополнительному рафинированию с использованием обогащенного кислородом дутья и силикатного флюса до получения черновой меди. Процесс также сопровождается образованием агрессивного шлакового расплава.

При проведении расчетов принято допущение о преимущественно химическом износе в результате взаимодействия огнеупоров со следующими расплавами: 1) исходное сырье — сульфидный штейн; 2) шлак первого периода конвертирования; 3) продукт первого периода конвертирования — белый матт; 4) шлак второго периода конвертирования. Последовательно выполнены расчеты с каждым из расплавов, за исключением белого матта, как наименее агрессивного по отношению к огнеупорной футеровке с точки зрения химического взаимодействия. Исходные данные для моделирования представлены в табл. 4.

Давление в системе принято равным атмосферному. Температуры взаимодействия выбирали в зависимости от известной практики производства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие «огнеупор – штейн печи Ванюкова»

Расчет взаимодействия сульфидного штейна с хромитопериклазовой футеровкой (ХПП) показал, что в начальный период взаимодействия по мере пропитки огнеупора штейном происходит рост количества шлакового расплава в системе, сопровождаемый образованием незначительного количества сульфата магния, являющегося продуктом

Таблица 4. Состав огнеупоров и продуктов выплавки черновой меди, мас. %

Материал	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	FeS	Cr ₂ O ₃	ZnO	PbO	CuO	Cu ₂ S
Штейн печи Ванюкова	–	–	0,3	–	–	33,0	–	3,7	1,3	–	62,5
Конвертерный шлак 1-го периода	–	1,5	20,0	1,0	62,9	–	–	5,0	0,7	7,5	3,0
Белый матт	–	–	0,3	–	2,1	–	–	1,6	1,1	–	93,8
Конвертерный шлак 2-го периода	–	2,0	10,0	–	50,0	–	–	5,6	1,4	25	–
Хромитопериклазовый огнеупор (ХПП)	57,1	6,9	0,8	0,5	12,7	–	22,0	–	–	–	–

взаимодействия с огнеупором на магнезиальной основе (рис. 7). Состав шлакового расплава преимущественно представлен штейном (в среднем 65 % CuS, 30 % FeS), и только на начальном этапе имеет место незначительное обогащение огнеупора оксидами MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, быстро сменяющееся полным замещением компонентами штейна. В целом расчеты показывают постепенную пропитку огнеупоров штейном без значительного химического износа. Шпинель (рис. 8) представляет собой в основном твердый раствор на основе хромшпинелида (MgCr₂O₄), являющийся базовой составляющей хромитопериклазового огнеупора. Расчет показывает возможность обогащения твердого раствора алюмомагнезиевой шпинелью, магнезиоферритом MgFe₂O₄ и хромитом FeCr₂O₄.

Взаимодействие «огнеупор – шлак 1-го периода конвертирования»

Взаимодействие ХПП со шлаком первого периода конвертирования имеет иной характер, чем в случае штейна, что подтверждает наблюдаемое на практике агрессивное воздействие на футеровку.

Количество жидкого шлакового расплава среди продуктов реакции достаточно мало вплоть до доли инфильтруемого шлака примерно 65 мас. % (рис. 9). То есть износ за счет образования жидкой фазы относительно низок. В то же время с самого начала наблюдается образование форстерита Mg₂SiO₄, в результате чего можно предположить частичное перерождение и соответствующее объемное расширение огнеупора [7]. При этом, согласно литературным данным [8], возможный механизм износа заключается в растворении MgO огнеупора в шлаке с последующим взаимодействием с силикатными группами шлакового расплава и в результате образованием Mg₂SiO₄. Выделение Mg₂SiO₄ из шлака в твердый раствор со структурой оливина подтверждается термодинамическим расчетом.

Количество оксидной фазы MeO, представляющей собой вместе с хромшпинелидом огнеупор ХПП, быстро сокращается в результате возникновения предпосылок для формирования магнезиоферрита MgFe₂O₄ и участия в образовании Mg₂SiO₄. Так же в присутствии сульфидов имеет место образование незначительного количества сульфата магния.

В случае сильной пропитки огнеупора шлаком, к которой можно отнести правую область на графике начиная с 60 мас. % шлака, в системе не наблюдается чистый MgO по причине его полного перехода в Mg₂SiO₄ и твердый раствор со структурой шпинели. Растворение MgO в шлаке наблюдается при доле шлака в системе около 65 мас. % (рис. 10). При этом оно происходит в результате растворения ранее выделившихся в твердые растворы форстерита и шпинели.

Хромшпинелид (рис. 11) по мере увеличения доли шлака постепенно обогащается оксидами

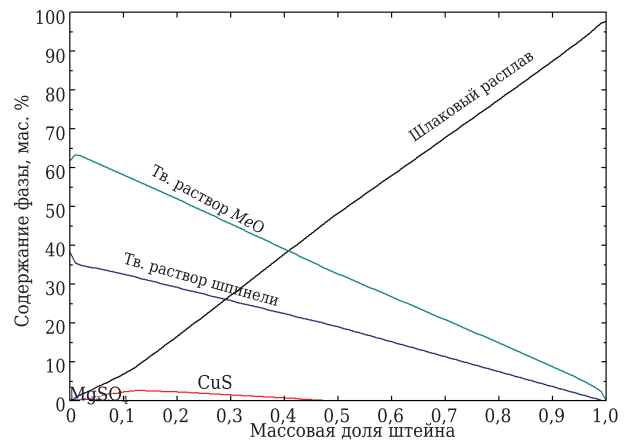


Рис. 7. Результаты взаимодействия футеровки из ХПП-1 со штейном при 1300 °C

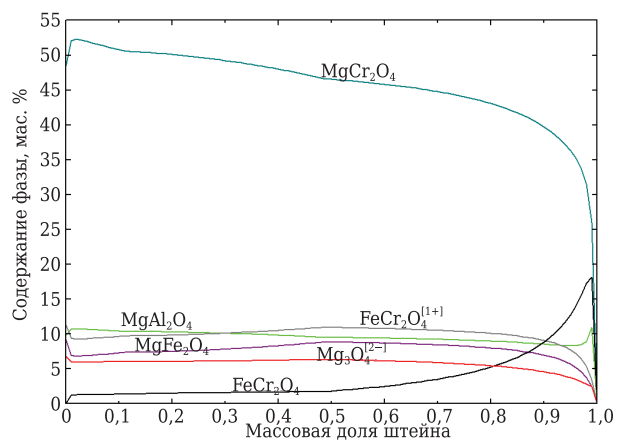


Рис. 8. Изменение состава шпинели в зависимости от доли штейна при 1300 °C

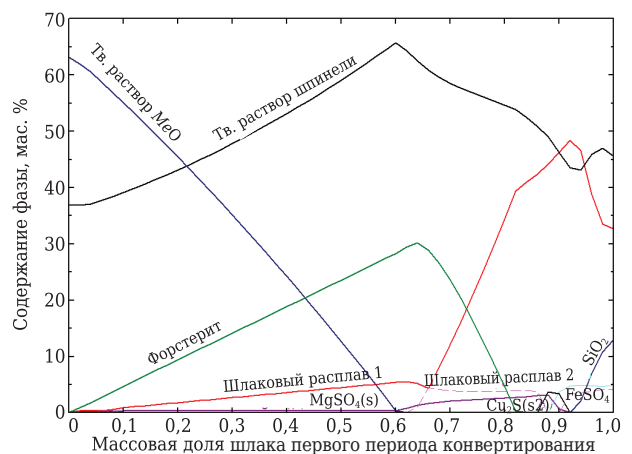
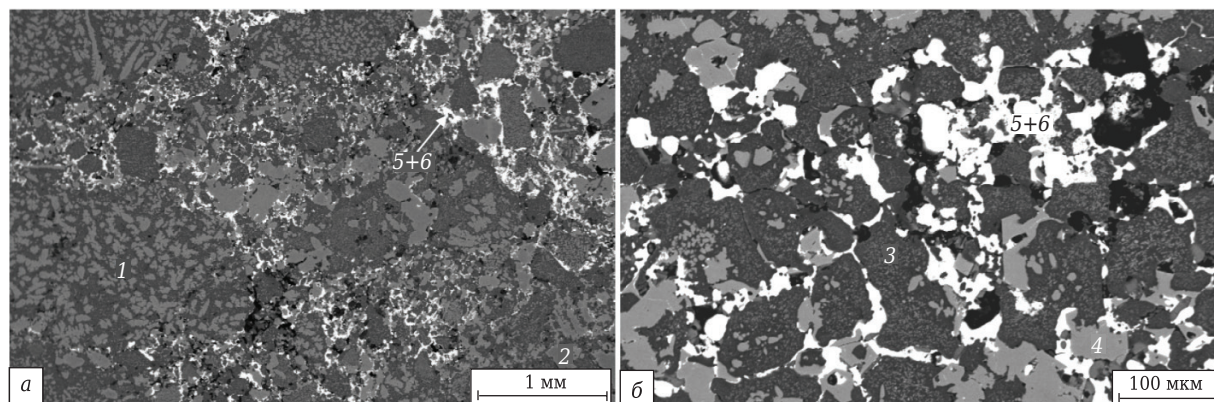


Рис. 9. Результаты взаимодействия футеровки из ХПП-1 со шлаком первого периода конвертирования при 1350 °C

железа и трансформируется в шпинель на основе магнетита, что свидетельствует о возможности деградации огнеупора по всем составляющим его базовым компонентам. Таким образом, износ изделий периклазохромитового состава в контакте с железистыми фаялитовыми шлаками имеет комплексный характер.



Соединение	Содержание, мас. %			
	1	2	3	4
MgO	56,6	20,7	80,0	21,5
Al ₂ O ₃	6,1	13,5	1,3	13,5
Cr ₂ O ₃	20,3	47,4	6,5	46,0
Fe ₂ O ₃	15,4	12,5	10,4	17,7
Cu ₂ O	0,5	0,8	0,6	0,6

Результаты моделирования взаимодействия огнеупора ХПП со шлаками медеплавильного конвертера обоих этапов конвертирования (см. рис. 9–12) в целом подтверждаются исследованиями микроструктуры изделий после испытаний в лабораторной вращающейся печи (рис. 13): происходит обогащение железом хромшпинелида и периклазохромита, обнаруживаются форстерит и компоненты шлака.

Исследования изделий после эксплуатации в медеплавильных конвертерах (рис. 14) также показало обогащение периклазохромита и хромшпинелида соединениями железа с образованием реакционных каемок из твердых растворов магнезиоферрита и феррошпинелида соответственно.

Проведенные расчеты подтвердили известный из практики факт износа хромитопериклазовой футеровки фурменной зоны горизонтального конвертера медеплавильного производства как результат взаимодействия с агрессивными оксидными и сульфидными расплавами. Наибольшее влияние на перерождение огнеупора должны оказывать оксиды железа (FeO_x), взаимодействующие с периклазохромитом и хромшпинелидом, а также оксид кремния, вводимый в систему в составе флюсующей добавки.

Полученные результаты термодинамического моделирования позволяют говорить о возможности расчетного описания процессов, происходящих при взаимодействии хромитопериклазового огнеупора и шлака на различных стадиях конвертирования медного штейна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование может быть использовано для решения широкого спектра задач, связанных с прогнозированием свойств шлака, оценки устойчивости огнеупорных футеровок к агрессивным средам различного со-

Рис. 14. Микроструктура и состав минеральных фаз рабочей зоны хромитопериклазового изделия после службы: 1, 3 — периклазохромит; 2, 4 — хромшпинелид; 5 — куприт (CuO, 100 мас. %); 6 — халькозин (Cu₂S, 1000 мас. %). а — $\times 25$; б — $\times 200$

става. Работы по использованию программного пакета FactSage™ в сочетании с промышленными испытаниями огнеупорных материалов на шлакоустойчивость позволят сократить время выполнения научно-исследовательских работ.

Библиографический список

1. **Saunders, N.** CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a comprehensive guide / N. Saunders, A. P. Miodownik. — Pergamon, 1998. — 480 с.
2. **Jung, I.-H.** Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes / I.-H. Jung // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2010. — Vol. 34. — С. 332–362.
3. **Cacciamani, G.** An introduction to the Calphad method and the compound energy formalism / G. Cacciamani // Technology in Metallurgy, Materials and Mining. — 2016. — Jan./Mar. — Vol. 13, № 1. — Р. 16–24.
4. **Wöhrmeyer, C.** The impact of synthetic slags on steel ladle refractory life time / C. Wöhrmeyer, E. Elorza-Ricart, R. Jolly [et al.] // 51st International colloquium on refractories. — 2008. — Р. 80–83.
5. **Охотский, В. Б.** Модели металлургических систем / В. Б. Охотский. — Днепропетровск, 2006. — 287 с.
6. **Бабенко, А. А.** Анализ влияния температуры металла, основности и окисленности магнезиальных шлаков на предел насыщения MgO и рафинирующие свойства / А. А. Бабенко, С. М. Челпан, Л. Ю. Кривых [и др.] // Новые технологии и материалы в металлургии : сб. науч. тр. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. — С. 170–178.
7. **Gregurek, D.** Refractory wear in lead, zinc and copper furnaces / D. Gregurek, C. Majcenovic // Unitecr 2015. — Proceeding 92.
8. **Malfliet, A.** Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: a critical review / A. Malfliet, S. Lotfian, L. Scheunis [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — Vol. 34. — 2014. — Р. 849–876. ■

Получено 05.10.17

© И. В. Кушнерев, Л. М. Аксельрод,
А. А. Платонов, 2018 г.

А. Ю. Наливайко¹ (✉), к. т. н. А. П. Лысенко¹, В. И. Пак², М. А. Иванов²

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

² Центр инжиниринга промышленных технологий
ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

УДК 661.862.22:544.653.23

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕЙКОСАПФИРА

Разработана технология производства высокочистого Al_2O_3 — исходного сырья для получения лейкосапфира, широко применяемого в металлургических процессах. Высокочистый Al_2O_3 получали электрохимическим окислением алюминия. Приведены оптимальные режимы и параметры электрохимического процесса, химический, гранулометрический и фазовый составы, а также форма и размер частиц полученного Al_2O_3 . Показана принципиальная возможность использования образцов высокочистого Al_2O_3 для выращивания кристаллов лейкосапфира методами Вернейля, горизонтально направленной кристаллизации (ГНК) и зонной плавки.

Ключевые слова: оксид алюминия, лейкосапфир, анодное окисление, электролиз.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время лейкосапфиры (бесцветные монокристаллы Al_2O_3) нашли широкое применение в химической и металлургической отраслях промышленности. Они широко применяются для производства огнеупорной химической посуды, в частности, на их основе производят тигли, лодочки и капсулы. Помимо этого, лейкосапфиры используют для производства смотровых окон различных печей, изоляции термопреобразователей и прочих конструктивных элементов, предназначенных для эксплуатации в высокотемпературных условиях [1, 2]. Ключевой областью применения изделий из лейкосапфира являются химические и металлургические процессы, характеризующиеся получением особо чистых материалов, исключающих даже минимальную возможность взаимодействия получаемого продукта с материалом тигля. Лейкосапфировые прямоугольные кюветы не имеют аналогов при испытаниях методом спектроскопии горячих фторидных расплавов, дополнительно к этому лейкосапфир может служить альтернативой изделиям из редких металлов в ряде гидро- и пирометаллургических процессов [3]. Например, в работах [4,

5] проводились исследования по выращиванию кристаллов β - Ga_2O_3 в сапфировых тиглях. Молибденовые и вольфрамовые тигли, способные выдерживать температуру процесса 1800 °С и рассматриваемые в качестве альтернативы лейкосапфировым, не обеспечивали чистоту получаемого продукта ввиду взаимодействия с образующимся галлиевым расплавом.

Основным критерием оценки исходного сырья для производства лейкосапфира является содержание основного компонента [6]. Содержание Al_2O_3 в исходном сырье должно быть не менее 99,99 мас. % при условии выращивания кристаллов методами Вернейля или ГНК. В случае использования методов Чохральского или Киропулоса требование к содержанию основного компонента в исходном сырье увеличивается [7].

Настоящая работа посвящена оценке пригодности продукта, получаемого электрохимическим окислением алюминия, для производства лейкосапфира, исследованию изменения химического и гранулометрического состава получаемого продукта.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента был получен Al_2O_3 высокой чистоты при помощи экспериментальной установки учебной научно-производственной базы «Теплый Стан» НИТУ «МИСиС». Технологи-



А. Ю. Наливайко
E-mail: nalivaiko@misis.ru

ческая схема электрохимического получения Al_2O_3 показана на рис. 1.

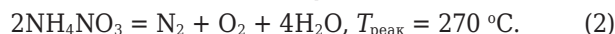
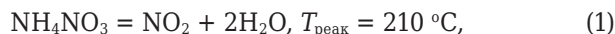
Электрохимическая технология получения Al_2O_3 основана на анодном растворении металлического алюминия с получением гидроксида алюминия и его последующей обработкой. Стоит отметить, что именно электрохимическая технология является одним из перспективных подходов к решению вопроса о создании отечественной технологии производства исходного сырья для получения лейкосапфира [8].

В качестве исходного использовали следующее сырье: металлический алюминий марки А99 [9], нитрат аммония (NH_4NO_3) квалификации х. ч. [10], деионизированная вода с удельным электросопротивлением 17,5 МОм·см. В процессе анодного растворения алюминия использовали оптимальные технологические параметры, представленные в работах [11, 12]. Плотность тока находилась в интервале 0,06–0,10 А/см², интервал смены полярности электродов был равен 1 мин, концентрация электролита составляла 25 мас. %.

Для удаления примесей, вносимых в электролит с нитратом аммония, проводили рафинирование электролита путем удаления первой партии гидроксида алюминия, полученной в процессе запуска электролизной ванны и выхода на рабочую температуру 40–45 °С (наработка первой партии велась 12 ч). После рафинирования электролита алюминий подвергали анодному растворению в течение 12 ч. Полученный гидроксид алюминия отстаивали в электролизной ванне в течение 24 ч, после чего производили его выгрузку.

Выгруженный гидроксид алюминия сушили в сушильном шкафу КВС G-100/250 (PREMEO) для удаления влаги при 150 °С в течение 12 ч, после чего определяли распределение частиц по размерам на лазерном анализаторе Микросайзер 201С (ВА Инсталт). Затем следовала двустадийная промывка гидроксида алюминия деионизированной водой с последующим опре-

делением распределения частиц по размерам в отмытом гидроксиде. После отмытки проводили повторное просушивание в сушильном шкафу при равной продолжительности (12 ч), но более высокой температуре 250 °С. В процессе просушивания гидроксида алюминия наблюдалось образование белого пара, который состоит из продуктов испарения несвязанной влаги и продуктов термического разложения нитрата аммония [13], протекающего по реакциям:



Высушенный гидроксид алюминия прокаливали с образованием целевого продукта — Al_2O_3 . Прокаливание осуществлялось в алундовых тиглях (88–99 мас. % Al_2O_3) с использованием электропечи SNOL 30/1100 (СНОЛ ТЕРМ), рабочая температура составляла 1100 °С, продолжительность процесса — 9 ч с момента выхода на рабочую температуру.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для контроля химического состава продуктов, получаемых на экспериментальной установке, использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL OPTIM'X (Thermo Fisher Scientific). Поскольку диапазон измерения данного спектрометра находится в границах фтор F — уран U, дополнительно контролировали убыль массы продукта Δm . Полученные значения представлены в таблице.

Полученные значения подтверждают предположение об увеличении дисперсности гидроксида алюминия с одновременным снижением содержания нитрата аммония в нем. При снижении содержания NH_4NO_3 в гидроксиде алюминия с 25,8 до 5,1 мас. % медианный диаметр частиц уменьшается втрое. Отдельно стоит отметить существенную убыль массы (30,7 %) при сушке гидроксида алюминия. Полу-

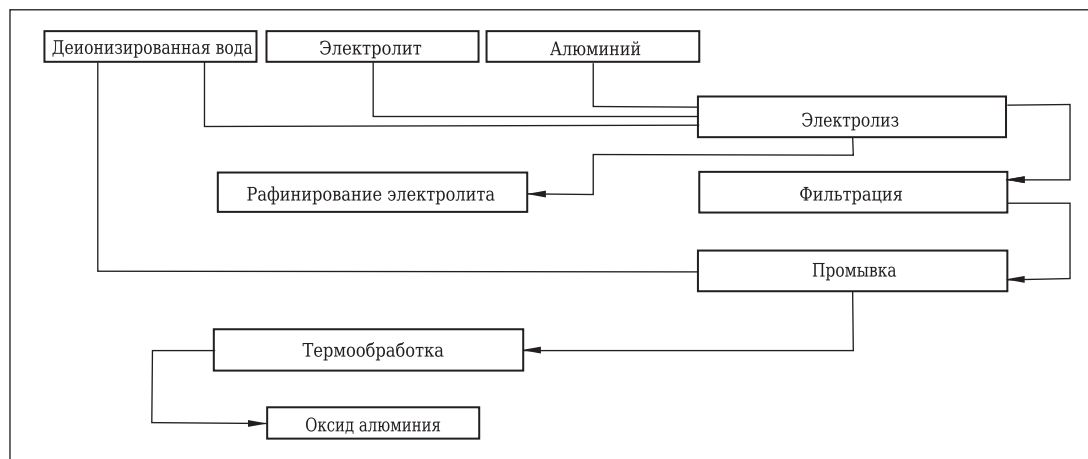


Рис. 1. Технологическая схема получения Al_2O_3 по электрохимической технологии

Характеристика гидроксида алюминия

Стадия обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$	Измеренные значения		Расчетный состав, мас. %		Медианный диаметр, мкм
	Al, мас. %	Δm , %	$\text{Al}(\text{OH})_3$	NH_4NO_3	
Необработанный	25,68	0	74,2	25,8	72,3
Промытый	32,85	22,5	94,9	5,1	23,8
Промытый и просушенный	34,51	30,7	99,7	0,3	–

ченное значение характеризует степень очистки гидроксида алюминия от нежелательных примесей (нитрат аммония, свободная влага).

Микрофотографии $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученные с помощью универсального микроскопа проходящего света Axio Imager A1 (Carl Zeiss Microscopy), показаны на рис. 2.

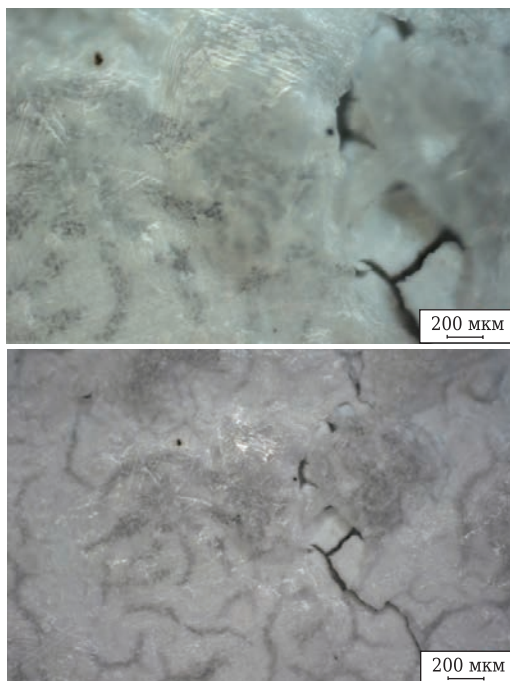


Рис. 2. Микрофотографии $\text{Al}(\text{OH})_3$

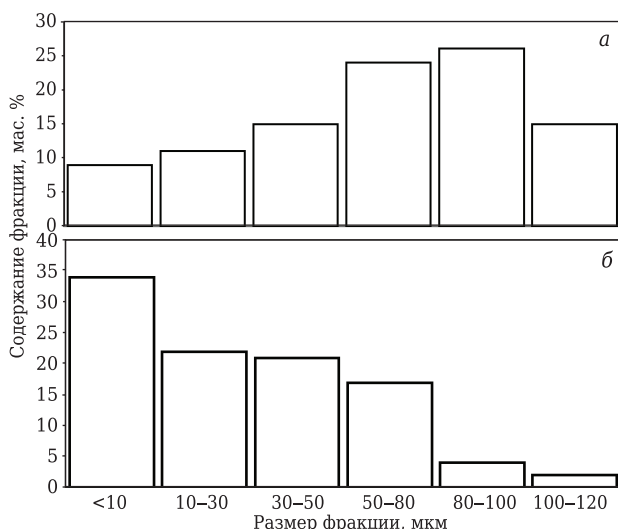


Рис. 3. Распределение частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ по фракциям: а — необработанный $\text{Al}(\text{OH})_3$; б — промытый $\text{Al}(\text{OH})_3$

Полученный гидроксид алюминия представляет собой гелеобразное вещество. В работах [12, 14, 15] установлено, что $\text{Al}(\text{OH})_3$, получаемый по электрохимической или золь-гель технологии, соответствует дисперсности коллоидных частиц (1–100 нм). Однако в процессе отстаивания в электролизной ванне частицы $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуют более крупные агрегаты, и дисперсионная система из состояния золя переходит в состояние геля. Это подтверждается распределением по размерам частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$ (рис. 3, а).

Более 50 мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ соответствует крупности частиц 50–100 мкм, а медианный диаметр частиц составляет 72,3 мкм. Низкая дисперсность обусловлена высокой концентрацией NH_4NO_3 в электролите, который, в свою очередь, выступает в роли коагулянта для $\text{Al}(\text{OH})_3$ [12].

Снижение содержания NH_4NO_3 в $\text{Al}(\text{OH})_3$ приводит к увеличению его дисперсности. После двухстадийной промывки $\text{Al}(\text{OH})_3$ при отношении твердой фазы ($\text{Al}(\text{OH})_3$) к жидкой (промывная деионизированная вода), равном 1 : 2, медианный диаметр частиц уменьшился до 23,8 мкм. Распределение частиц по размерам промытого $\text{Al}(\text{OH})_3$ показано на рис. 3, б.

Наибольший вес (около 35 мас. %) соответствует фракции 0–10 мкм, что объясняется разрушением агрегатов при вымывании коагулянта.

Полученный $\text{Al}(\text{OH})_3$ прокаливали с образованием Al_2O_3 . Количественный состав полученного Al_2O_3 (рис. 4) определяли по трем параллельным измерениям при помощи масс-спектрометра XSeriesII (Thermo Elemental) с приставкой лазерной абляции UP226 MACRO (New Wave Research).

Фазовый состав Al_2O_3 был определен на аналитическом комплексе ARL 9900 Workstation (Thermo Scientific). Фазовый анализ выполнялся с использованием базы данных ICDD PDF-2 и программного пакета Crystallographica Search-Match (рис. 5).

Полученный продукт отвечает альфа-модификации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, другие фазы не обнаружены. Суммарное содержание примесей не превышает 50 ppm. При этом содержание примесей, влияющих на окраску и прозрачность лейкосапфира (Fe, Ni, Cr, Cu, Mn) [16] не превышает 1 ppm. На основании экспериментальных данных можно классифицировать полученный продукт как НРА (high purity alumina) категории 4N (международная классификация, в которой НРА 4N соответствует Al_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99,99 мас. %) [17]. Рас-

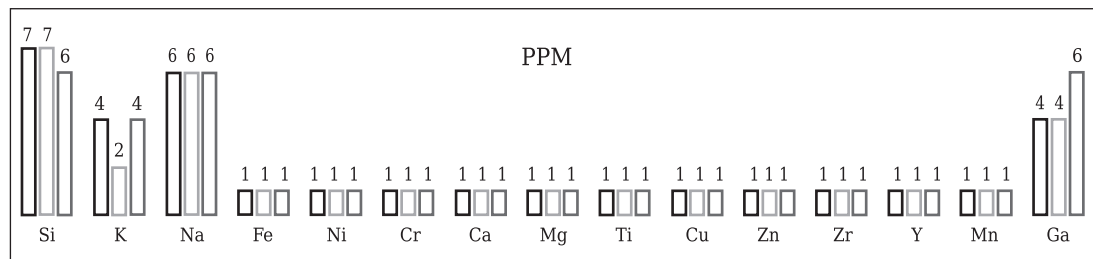


Рис. 4. Количественный состав полученного Al_2O_3

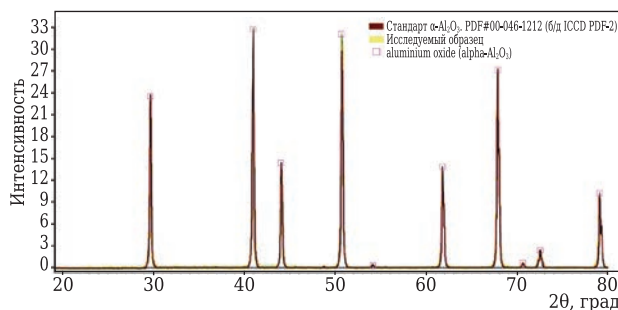


Рис. 5. Фазовый состав полученного Al_2O_3

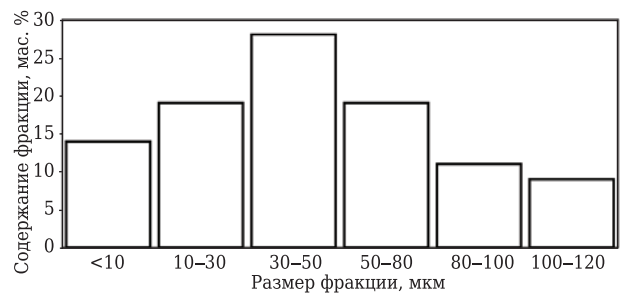


Рис. 6. Распределение частиц Al_2O_3 по фракциям

пределение по фракциям частиц полученного Al_2O_3 показано на рис. 6.

Наибольший вес (около 28 мас. %) соответствует фракции 30–50 мкм, а медианный диаметр частиц увеличился до 42,3 мкм, что связано с агломерацией частиц в процессе термической обработки $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Изменение химического и гранулометрического составов продукта в зависимости от стадии электрохимической технологии показано на рис. 7.

Форму частиц полученного Al_2O_3 изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 650 SEM (Thermo Fisher Scientific) (рис. 8).

Частицы Al_2O_3 представляют собой агломерированные агрегаты изометричной формы с

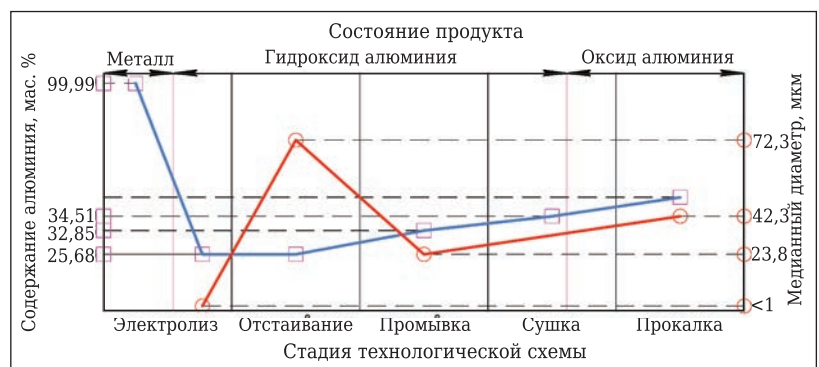


Рис. 7. Изменение химического и гранулометрического составов продукта

бугристой поверхностью. На наружных слоях агрегатов присутствуют трещины и следы усыхания. Средний размер агрегатов составляет 40–60 мкм, размер частиц варьируется от 3 до 20 мкм.

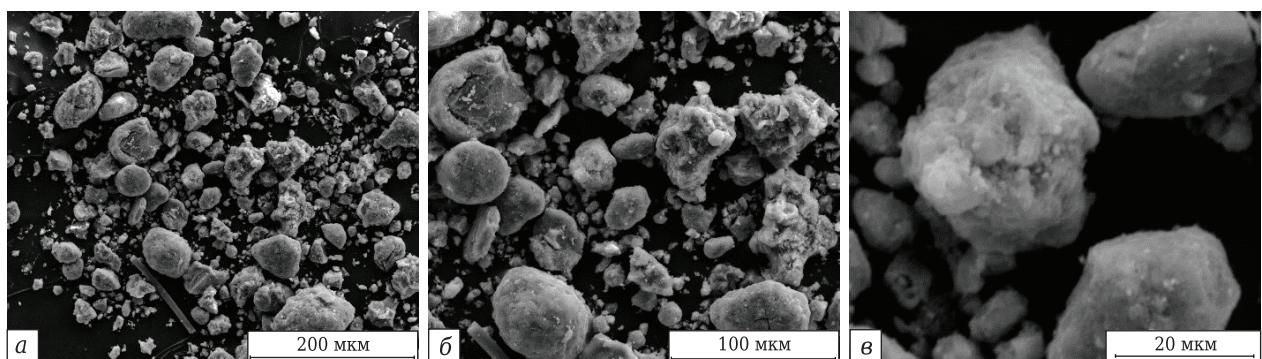


Рис. 8. Микрофотографии Al_2O_3 : а — $\times 600$; б — $\times 1200$; в — $\times 5000$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен оксид алюминия альфа-модификации ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с суммарным содержанием примесей не более 50 ppm. По критерию химического состава полученный оксид алюминия пригоден для получения лейкосапфира методами Вернейля, ГНК и зонной плавки. При дополнительном компактировании (гранулирование, спекание и пр.) полученный оксид алюминия может быть использован для роста кристаллов корунда методами Чохральского, Киропулоса и Степанова.

Исследовано изменение гранулометрического состава гидроксида и оксида алюминия, получаемых по электрохимической технологии. Образующийся в процессе анодного окисления алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеет дисперсность от 1 до 100 нм. С увеличением продолжительности процесса электролиза и, как следствие, с увеличением продолжительности отстаивания гидроксида алюминия медианный диаметр частиц увеличивается до 72,3 мкм. В процессе промывки $\text{Al}(\text{OH})_3$ медианный диаметр частиц снижается до 23,8 мкм, что связано с вымыванием коагулянта, в роли которого выступают токонесущие добавки электролита. В процессе прокаливания медианный диаметр частиц увели-

чился до 42,3 мкм, что связано с агломерацией частиц под воздействием высоких температур.

Исследовано изменение химического состава гидроксида и оксида алюминия, получаемых по электрохимической технологии. В $\text{Al}(\text{OH})_3$, выгруженном из электролизной ванны, содержание токонесущих добавок электролита составляет 25,8 мас. %. При использовании в качестве токонесущих добавок солей аммония (в данной работе — NH_4NO_3), которые характеризуются высокой растворимостью в воде и низкой температурой термического разложения, их содержание в $\text{Al}(\text{OH})_3$ снижается на 80 % после процесса промывки деионизированной водой и на 98 % после процесса сушки при 250 °C. В процессе прокаливания Al_2O_3 остаточные примеси солей аммония удаляются полностью, что приводит к увеличению содержания основного компонента до 99,99 мас. % и более.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения обязательств по Соглашению о предоставлении субсидии от 26 сентября 2017 г. № 14.578.21.0255 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57817X0255).

Библиографический список

1. **Теплова, Т. Б.** Тенденция развития применения твердых высокопрочных материалов в микроэлектронике, медицине и ювелирных изделиях / Т. Б. Теплова, А. С. Самерханова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2006. — С. 339–347.
2. **Класен-Неклюдова, М. В.** Рубин и сапфир / М. В. Класен-Неклюдова. — М.: Наука, 1974. — 236 с.
3. **Добровинская, Е. Р.** Энциклопедия сапфира / Е. Р. Добровинская, Л. А. Литвинов, В. В. Пищик. — Харьков: Институт монокристаллов, 2004. — 508 с.
4. **Maslov, V. N.** $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystal growing from its own melt / V. N. Maslov, V. M. Krymov, M. N. Blashenkov [et al.] // Technical Physics Letters. — 2014. — Vol. 40. — P. 303–305.
5. **Schlom, D. G.** Reduction of gallium-related oval defects / D. G. Schlom, W. S. Lee, T. Ma [et al.] // J. Vac. Sci. Techn. B. — 1989. — Vol. 7. — P. 296–298.
6. **Середкин, Ю. Г.** Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты — сырья для производства лейкосапфиров: дис. ... канд. техн. наук: 14.04.10. — Москва, 2010. — 131 с.
7. **Данчевская, М. Н.** Синтетический мелкокристаллический корунд — новое сырье для выращивания лейкосапфира / М. Н. Данчевская, Ю. Д. Ивакин, Х. С. Багдасаров [и др.] // Перспективные материалы. — 2009. — № 4. — С. 28–33.
8. **Наливайко, А. Ю.** Сравнительный анализ гидротермального и электрохимического способов получения Al_2O_3 высокой чистоты из алюминия марки «АВЧ» / А. Ю. Наливайко, А. П. Лысенко // Цветная металлургия. — 2015. — № 5. — С. 22, 23.
9. **ГОСТ 11069–2001.** Алюминий первичный. Марки. — Введ. 01.01.2003. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 6 с.
10. **ГОСТ 22867–77.** Аммоний азотнокислый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2). — Введ. 01.01.1979. — М.: Изд-во стандартов, 1979. — 21 с.

11. **Лысенко, А. П.** Оптимизация процесса электролиза при получении оксида алюминия высокой чистоты с использованием электрохимического метода окисления алюминия / А. П. Лысенко, А. Ю. Наливайко // Цветные металлы. — 2017. — № 1. — С. 28–32.
12. **Лысенко, А. П.** Механизм получения гидроксида алюминия в электролизе и коагуляция мелких частиц во время седиментации в токопроводящих солевых растворах / А. П. Лысенко, А. Ю. Наливайко // Цветные металлы. — 2015. — № 1. — С. 49–53.
13. **Манелис, Г. Б.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов [и др.]. — М.: Наука, 1996. — 233 с.
14. **Петрова, Е. В.** Динамика характеристик дисперсности гидроксида алюминия, полученного электрохимическим методом, во времени / Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников, А. И. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — С. 196–198.
15. **Земцова, Е. Г.** Формирование и механические свойства алюмоокислородной керамики на основе микро- и наночастиц оксида алюминия / Е. Г. Земцова, А. В. Монин, В. М. Смирнов [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2014. — С. 53–58.
16. **Сычева, О. А.** Использование алкоколятного оксида алюминия в качестве сырья для получения лейкосапфира / О. А. Сычева, С. А. Коньков, В. П. Букалов // Сборник докладов интернет-конференции «Бутлеровские чтения». — 2011. — № 15. — С. 49–64.
17. Institutional investor information pack // Company presentation «Meeting a sapphire future». January 2017 / Altech Chemicals Limited (ASX:ATC). — 2017. ■

Получено 30.11.17

© А. Ю. Наливайко, А. П. Лысенко, В. И. Пак, М. А. Иванов, 2018 г.

Д. т. н. П. М. Плетнёв¹ (✉), д. т. н. В. М. Погребенков²,
д. т. н. В. И. Верещагин², д. т. н. Д. С. Тюлькин³

¹ ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения»,
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 666.762.11:620.186

КОРУНДОВЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ГЛИНОЗЕМИСТОЙ СВЯЗКЕ, СТОЙКИЙ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ДЕФОРМАЦИЯМ

Для обеспечения высокой стойкости огнеупорной оснастки к высокотемпературным деформациям при производстве технической керамики с обжигом при 1650 °С разработан корундовый огнеупорный материал с массовой долей Al_2O_3 более 95 мас. %. В качестве керамической связки выступает высокотемпературный гексаалюминат кальция, образующийся при обжиге отформованных изделий из тиксотропной смеси, состоящей из тугоплавкого наполнителя — электроплавленого корунда и компонентов для образования связки — высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и тонкоизмельченного глинозема.

Ключевые слова: гексаалюминат кальция, электроплавленый корунд, тиксотропная смесь, глиноземистая керамическая связка.

ВВЕДЕНИЕ

Корундовые, муллитокорундовые и муллитовые керамические материалы широко используются как огнеупорные материалы [1, 2]. Области их применения различны, в том числе для изготовления огнеупорной оснастки при производстве технической керамики с температурой обжига более 1500 °С. Изделия огнеупорной оснастки в виде опорных стоек, брусков, плит и капсул при эксплуатации испытывают не только термоциклические воздействия, но и механические нагрузки на сжатие и изгиб при высоких температурах.

В работах [3, 4] было показано, что импортные огнеупорные изделия, успешно используемые при производстве алюмооксидной керамики, представляют собой муллитокорундовые материалы на основе плавного муллита или корунда и керамической высокоглиноземистой связки муллитокорундового состава. С применением отечественных исходных компонентов: электроплавленого корунда, технического глинозема и каолина высокой чистоты могут быть получены аналоги импортным огнеупорам с

удовлетворительными эксплуатационными свойствами.

Научный и практический интерес представляет получение корундового огнеупорного материала с массовой долей Al_2O_3 более 95 %, стойкого к высокотемпературным деформациям. При этом в качестве керамической связки может выступать высокотемпературный гексаалюминат кальция ($CaO \cdot 6Al_2O_3$, β -глинозем), образующийся при обжиге отформованных изделий из тиксотропной смеси, состоящей из тугоплавкого наполнителя и компонентов для образования связки — высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) и тонкодисперсного глинозема.

В системе $CaO-Al_2O_3$ [5] в «низкокальциевом» участке диаграммы состояния системы ($CaO < 20$ мас. %) могут образовываться два соединения: $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (по данным Нерса, Уэлча, Маджумдара и Филипенко) с появлением жидкой фазы при 1730–1760 °С. При увеличении содержания Al_2O_3 более 92 мас. % $CaO \cdot 6Al_2O_3$ вытесняет диалюминат кальция и образует твердые растворы с $\alpha-Al_2O_3$ с появлением расплава уже при 1830–1850 °С. Данная система представляет особый интерес для синтеза высокотемпературной керамической связки при создании корундового огнеупора.

Следует отметить, что β -глиноземы являются важным компонентом при получении высоко-



П. М. Плетнёв
E-mail: pletnevpm@stu.ru

температурных материалов разных назначений, в том числе огнеупорных, жаростойких, плавнелитых [6–9]. О положительном влиянии алюминатов кальция на свойства огнеупоров свидетельствует работа [10]. Авторами разработана сухая корундовая смесь с образованием реакционно-спеченного гексаалюмината кальция, которая обладает повышенной прочностью и устойчивостью к расплаву кислого шлака.

Применение алюминатов кальция в качестве высокотемпературной глиноземистой связки позволяет одновременно решить важную технологическую задачу по формованию огнеупорных изделий сложной формы и больших размеров из тиксотропных корундовых смесей с использованием ВГЦ.

Цель настоящей работы — исследование процессов, протекающих при синтезе керамической связки с применением алюминатов кальция, и формирования фрагментарной структуры корундового огнеупора, а также разработка корундового огнеупорного материала, стойкого к высокотемпературным деформациям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании фазового, элементного составов, морфологии, размеров частиц (кристаллов) исходных компонентов, продуктов синтеза керамической связки и огнеупорных материалов применялись: рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-3М, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM 6010la, Япония, с термической эмиссией, последовательный спектрометр ARL PERFORM'X, США (излучение до 4,2 кВт, анализируемая площадь от 0,5 до 35 мм), оптический микроскоп ЛабоМет-И, Россия, дифференциально-сканирующий калориметр (ДСК) STA449 F3 Jupiter, Германия, для изучения процессов, происходящих при нагреве экспериментальных составов. Определение удельной площади поверхности порошков производилось на анализаторе Quantachrome NOVA 2200 e, США, а их гранулометрического состава — на лазерном анализаторе PRO-7000, Япония.

В качестве исходных материалов были использованы: белый электрокорунд (ТУ 3989-027-00221066-01) производства ОАО «Юргинские абразивы» (г. Юрга, Кемеровская обл.) с содержанием примесей менее 1,0 мас. % и величиной зерен от 0,01 до 3,00 мм; высокодисперсный глинозем марки ГН (ГОСТ 30558) Бокситогорского глиноземного завода с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менее 95 мас. %, наличием примесей не более 0,3 мас. % и размером частиц от 5 до 65 мкм; высокоглиноземистый цемент марок Secar-71 и Secar-80 (фирмы Kerneos, Франция). Более полные данные о свойствах плавленного электрокорунда и бокситогорского глинозема марки ГН приведены в работах [11, 12].

Высокоглиноземистые цементы марок Secar-71 и Secar-80 являются высококачественным гидравлическим вяжущим при получении огнеупорных жаростойких бетонов. Суммарное содержание примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) не превышает 2,0 мас. %. Реологические свойства бетонных смесей с использованием этих цемента позволяют применять все виды укладок смесей, в том числе заливку и виброуплотнение. Огнеупорность по конусу Зегера составляет 1590–1620 °C (Secar-71) и 1770–1810 °C (Secar-80). По сертификату поставщика минералогический состав ВГЦ представлен основными фазами СА и СА2, вторичными — C12A7 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Остаток на сите 90 мкм — менее 5 %. Морфология порошка ВГЦ представляет агрегаты неправильной формы мелкозернистых частиц, размер которых составляет порядка 1 мкм (рис. 1, а). Данные РФА высокоглиноземистого цемента марки Secar-80 (рис. 1, б) подтверждают данные сертификата и фиксируют наличие таких соединений, как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, а также соединения $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидбсит).

Для выбора соотношений компонентов корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента были рассчитаны кривые плавкости по диаграмме состояния системы $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, а) при различном содержании Al_2O_3 (рис. 2, б).

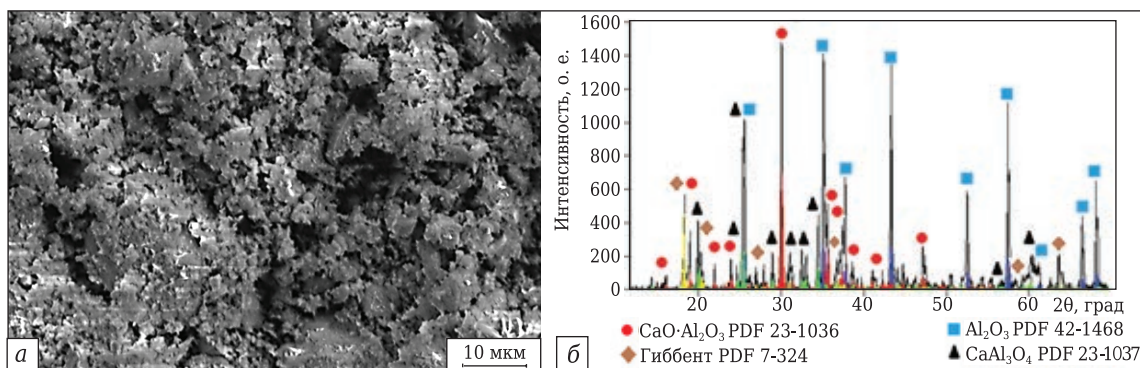


Рис. 1. Микроструктура (а) и РФА (б) высокоглиноземистого цемента марки Secar-80

Из сравнения кривых плавкости следует, что увеличение содержания Al_2O_3 в смеси существенно влияет на начало и завершение процесса плавления смеси. При содержании Al_2O_3 85 мас. % расплав появляется при 1725 °С, количество расплава быстро растет, достигая полного расплавления при 1800 °С. Увеличение содержания Al_2O_3 до 95 мас. % приводит к тому, что расплав появляется уже при 1850 °С и полное расплавление наступает при температурах на 200 °С больше, чем в первом случае. В условиях эксплуатации огнеупоров при высокотемпературных статических нагрузках на сжатие и изгиб, предпочтительным соотношением является диапазон составов с содержанием Al_2O_3 более 92 мас. %.

Для образования керамической связи, содержащей $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), использовался высокоглиноземистый цемент с добавлением глинозема марки ГН, измельченного до дисперсности $d_{\text{cp}} = 2\text{--}4$ мкм.

Термограмма смеси из ВГЦ марки Secar-80 и измельченного глинозема марки ГН при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 95 : 5$ свидетельствует, что в процессе нагрева до 1600 °С в смеси проявляются пять эндозффектов с максимумами при температурах, °С: 93,3, 250, 296, 430 и 746,8 (рис. 3). Наблюдаемые эффекты связаны с удалением адсорбированной воды и процессами дегидратации образовавшихся гидратов алюминатов кальция на стадии затворения смеси.

Потеря массы при нагревании происходит в широком интервале температур от 20 до 757 °С, при этом можно выделить 4 участка с разной скоростью потери массы. На первом участке (20–200 °С) скорость составила 0,013 %/°С, на втором (200–300 °С) — 0,028 %/°С, на третьем участке в интервале 300–650 °С скорость потери массы существенно замедляется — до 0,005 %/°С. Завершающий этап потери массы находится в интервале температур от 650 до 757 °С, при этом скорость составила 0,014 %/°С, что примерно соответствует скорости на первом участке температур. Различия в скоростях потери массы на разных температурных интервалах свидетельствует о разных видах гидратных соединений, подвергшихся дегидратации при нагреве.

Подготовка проб для анализа состояла в следующем: компоненты шихты тщательно смешивались, затворялись водой с В/Ц = 1 : 1, затворенные смеси выдерживались при нормальных условиях в течение 24 ч, после чего производился термический анализ. Поскольку термический ана-

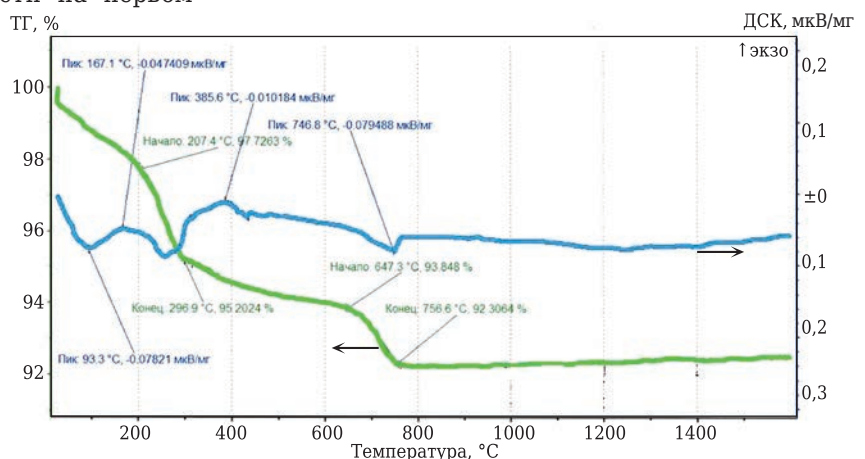


Рис. 3. Термограмма смеси ВГЦ Secar-80 и глинозема марки ГН при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 95 : 5$ мас. %

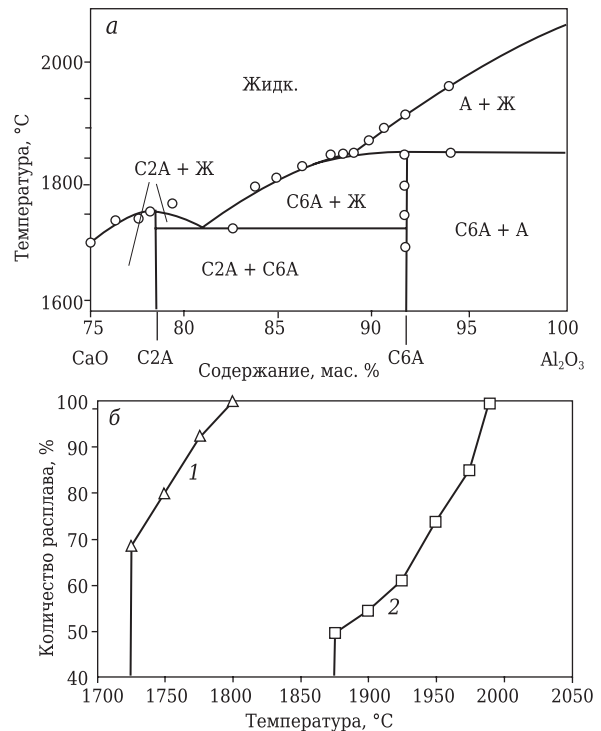


Рис. 2. Участок диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 75$ мас. % (по Филоненко) (а) и кривые плавкости (б) для составов, содержащих Al_2O_3 , мас. %: 1 — 85; 2 — 95

лиз проведен в интервале температур от 20 до 1600 °С, полученные сведения по кривым ДСК и ТГ охватывают практически весь режим обжига разрабатываемых составов этой группы огнеупоров (максимальная температура обжига огнеупоров равна 1650 °С).

РФА синтезированной связи (рис. 4) показывает, что полученный продукт двухфазный: $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ — основная фаза, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — дополнительная фаза).

В процессе твердения смеси при нормальных условиях (до +25 °С) взаимодействие указанных соединений с водой может происходить с образованием устойчивых кристаллических форм

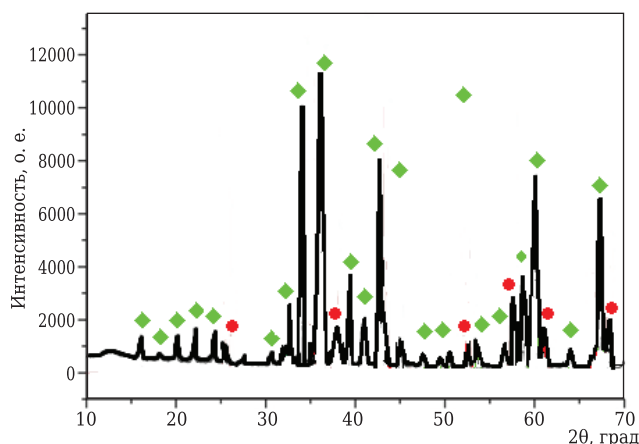
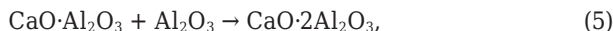
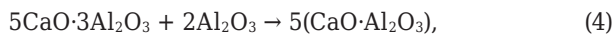
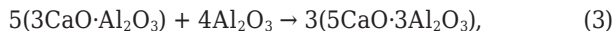


Рис. 4. Рентгенограмма смеси ВГЦ и глинозема после термообработки при 1650 °С: ◆ — $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ PDF 76-665; ● — корунд Al_2O_3 PDF 71-1241

гидроалюминатов кальция и гидрооксида алюминия в виде гелевидных масс [13, 14] по следующим схемам:



При последующем нагреве (обжиг) образующиеся в процессе твердения смеси гидроалюминаты кальция и гидрооксиды алюминия после дегидратации выступают в виде высокоактивных компонентов ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфного Al_2O_3), которые при наличии избыточного Al_2O_3 в виде высокодисперсного глинозема образуют высокотемпературную керамическую связку. Процессы фазообразования при обжиге могут протекать по следующим схемам:



Экспериментальные корундовые огнеупоры (табл. 1) были изготовлены на основе электрокорунда фракций 3,0–0,5 и мельче 0,5 мм при соотношении 1 : 0,8, ВГЦ марок Secar-71 или Secar-80, измельченного глинозема марки ГН или порошка муллитокорундового состава (МК).

Свойства огнеупоров, обожженных при 1650 °С показывают (табл. 2), что они обладают кажущейся плотностью более 3,0 г/см³, водопоглощением 5,9–7,8 % при пористости от 18,2 до 21,3 %. Усадка не превышает 1,0 %. Пределы прочности образцов при сжатии и изгибе превышают 100 и 30 МПа соответственно.

Структура материала состава 4 имеет фрагментарный тип (рис. 5) и соответствует модельному представлению структуры (модель 3, табл. 3). Кристаллы корунда скреплены мелкозернистой (преимущественно 1–10 мкм) керамической связкой с наличием межкристаллической пористости материала.

Элементный анализ корундового материала состава 4 показал, что плотноупакованный каркас материала представлен корундом (точка 1), а керамическая связка (точки 2–5) составлена из мелких зерен Al_2O_3 и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ как основной фазы керамической связки (табл. 4).

Исследование стойкости к высокотемпературным деформациям корундовых образцов по методике, приближенной к условиям эксплуатации [15], показало, что образцы с меньшим соотношением Al_2O_3 : CaO (ВГЦ марки Secar-71), а также с добавкой порошка муллитокорундового состава (образцы 1–3) имеют пониженную термомеханическую стойкость. Образцы состава 4 имеют высокую термомеханическую стойкость, не уступающую стойкости импортного образца (табл. 5). Образцы состава 4 испытывались в аккредитованной лаборатории огнеупоров Тагильского огнеупорного завода по ГОСТ 4070–2000,

Таблица 1. Составы корундовых огнеупорных материалов

Компонент	Содержание, мас. %, в составе*			
	1	2	3	4
Электрокорунд	80	80	80	80
МК и высокодисперсный глинозем ($d_{cp} = 2\text{--}4$ мкм) в соотношении 1 : 2	13	–	13	–
Высокодисперсный глинозем ($d_{cp} = 2\text{--}4$ мкм)	–	13	–	13
ВГЦ	7	7	7	7
Вода	7	7	7	7

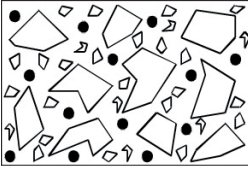
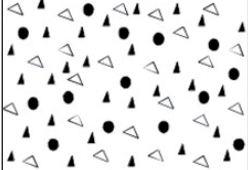
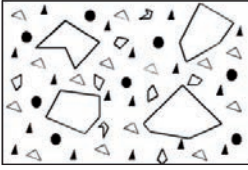
* 1, 2 — составы на основе ВГЦ марки Secar-71; 3, 4 — составы на основе ВГЦ марки Secar-80.

Таблица 2. Свойства корундовых огнеупоров различного состава, обожженных при 1650 °С

Состав	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Пористость, %	Предел прочности, МПа		Усадка, %	Огнеупорность, °С
				при изгибе	при сжатии		
1	3,05	5,9	18,5	37	100	0,8	> 1700
2	3,06	5,9	18,5	42	110	0,7	> 1700
3	3,10	6,0	21,3	36	112	0,7	> 1700
4	3,15	5,9	18,2	44	107	0,6	> 1700
К*	2,93	7,8	19,6	13	73	–	> 1700

* К — контрольный образец импортного огнеупора муллитокорундового состава.

Таблица 3. Структурные модели корундового огнеупорного материала*

Вид модели	Прогнозируемый характер действия на свойства
 Модель (1) структуры полифракционного наполнителя без применения керамической связки	Придание материалу высокой термостойкости при малой прочности и нетехнологичности при формировании изделия
 Модель (2) структуры керамической связки глиноземистого состава (корунд + β-Al_2O_3)	Снижение показателей высокотемпературной деформации при умеренной прочности
 Модель (3) структуры корундового огнеупора	Повышенный уровень термостойкости и стойкость к высокотемпературным деформациям

* $\triangle$ — зерна наполнителя (α - Al_2O_3 , размер мельче 3,0 мм); керамическая связка: $\blacktriangle$ — зерна корунда, размер 1–10 мкм; $\bullet$ — поры, размер 10–40 мкм; Δ — зерна β -глинозема, размер 1–10 мкм.

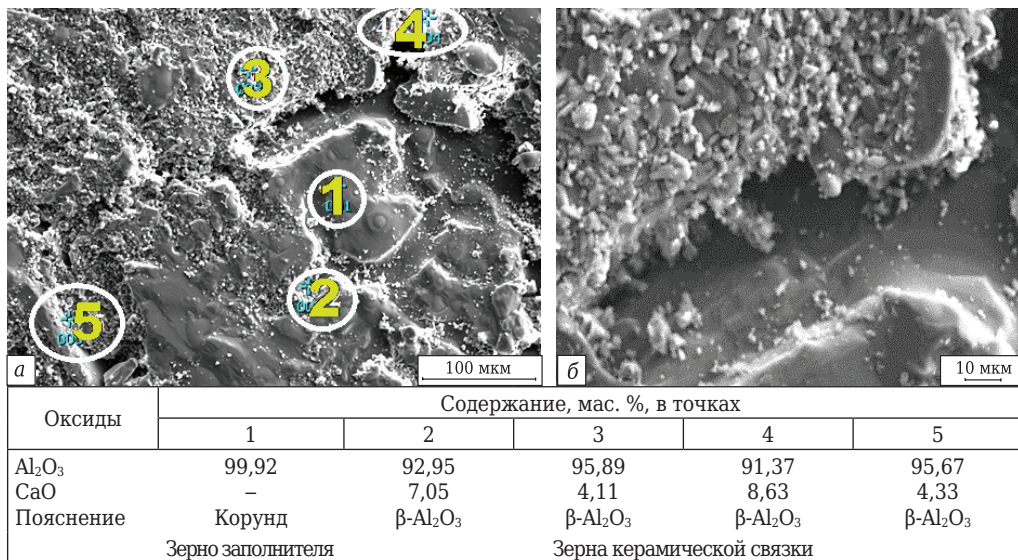


Рис. 5. Микроструктура и элементный анализ корундового материала состава 4 при разном увеличении: а — $\times 250$, б — $\times 1000$. 1 — зерно наполнителя; 2–5 — зерна керамической связки

Таблица 4. Результаты испытаний на термомеханическую стойкость корундовых огнеупоров с использованием ВГЦ

Состав	Величина прогиба, мм, после теплосмен									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1,80	P* ¹	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,90	2,00	3,00	4,00	P* ¹	—	—	—	—	—
3	0,50	0,60	0,85	1,00	1,40	1,85	2,05	2,35	P* ¹	—
4	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,90	0,90	1,00
K* ²	0,65	0,70	0,85	1,00	1,05	1,05	1,05	1,05	1,10	1,10

*¹ Р — трещины или разрушение образца.

*² Обозначения составов см. табл. 1 и 2.

при этом не было зафиксировано деформации образцов при максимальной температуре 1700 °С.

С использованием разработанного состава корундового огнеупорного материала на основе высокотемпературной глиноземистой связки была предложена технология вибролитья для по-

лучения огнеупорных изделий в виде капсул и нагрузочных плит, включающая операции: измельчение глинозема, приготовление корундовой смеси в Z-образном смесителе при водоцементном соотношении 0,95, формирование изделий на вибростоле, сушку и обжиг при 1650 °С [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование корундовой (высокоглинозистой) огнеупорной связки из смеси тонкодисперсного глинозема и ВГЦ (2 : 1) сопровождается ступенчатым разложением гидратированных алюминатов кальция и образованием из низкокальциевых алюминатов после взаимодействия с глиноземом гексаалюмината кальция (β - Al_2O_3). Конечный фазовый состав связки представлен высокоогнеупорным гексаалюминатом кальция пластинчатой формы и тонкозернистым корундом гексагональной формы, что определяет стойкость к высокотемпературным деформациям.

Корундовые огнеупорные материалы с пределом прочности при изгибе 36–44 МПа, температурой начала деформации под нагрузкой более 1700 °С получены с использованием электрокорунда фракций (мельче 0,5 мм) и (3,0–0,5 мм), тонкоизмельченного ($d_{\text{ср}} < 4$ мкм) глинозема и высокоглиноземистого цемента с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 80$ мас. % при соотношении компонентов 8 : 1,3 : 0,7. Высокая стойкость огнеупор-

ного материала к деформациям при повышенной температуре обеспечивается свойствами керамической связки, состоящей из кристаллов β - Al_2O_3 и Al_2O_3 , а фрагментарная структура материала обеспечивает повышенный ресурс работы при термоциклических нагрузках.

Рациональной технологией формования огнеупорных крупногабаритных изделий сложной конфигурации (капсели, плиты и др.) является способ вибролитья тиксотропной корундовой смеси с добавкой высокоглиноземистого цемента, исключающей применение дорогостоящего оборудования (прессов с большим усилием и массивных сложной конструкции пресс-форм).

Широкая опытно-промышленная апробация разработанных составов огнеупорных материалов и технологий получения изделий на их основе в серийном производстве подтверждает достоверность полученных результатов и технико-экономическую эффективность выполненного исследования.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
3. **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.
4. **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.
5. **Торопов, Н. Н.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / Н. Н. Торопов. — Ленинград, 1969. — 822 с.
6. **Абызов, В. А.** Жаростойкие бетоны на глиноземистых цементах с тонкомолотыми добавками промышленных отходов / В. А. Абызов, А. К. Абрамов, В. М. Рытвин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 7/8. — С. 43–47.
7. **Мигаль, В. П.** Высокоглиноземистые цементы Сембог для огнеупорных бетонов с низким содержанием цемента / В. П. Мигаль, В. В. Скурихин, С. И. Гершкович [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2012. — № 2. — С. 13–17.
8. **Соколов, В. А.** Огнеупоры для стекольной промышленности / В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 26–30.
9. **Ситников, А. И.** Исследование термомеханических свойств керамики на основе полиалюмината натрия со структурой Na- β ''-глинозема / А. И. Ситников, Г. Б. Тельнова, Л. И. Шворнева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 9. — С. 37–43.

Sitnikov, A. I. Study of the thermomechanical properties of a ceramic based on sodium polyaluminate

with the structure of Na- β ''-alumina / A. I. Sitnikov, G. B. Tel'nova, L. I. Shvorneva [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 5. — P. 304–309.

10. **Примаченко, В. В.** Сухая корундовая смесь с образованием реакционно-спеченного гексаалюмината кальция в процессе службы : тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г.) / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 64, 65.

11. **Шнабель, М.** Современные представления о плавляемых и спеченных огнеупорных заполнителях / М. Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 107–114.

12. **Мызь, А. Л.** Оценка отечественных глиноземов в качестве сырья для конструкционной керамики / А. Л. Мызь, Г. Р. Карагедов, Н. З. Ляхов // Стекло и керамика. — 2016. — № 2. — С. 34–38.

13. **Сулименко, Л. М.** Основы технологии вяжущих материалов / Л. М. Сулименко, В. Г. Савельев, И. Н. Тухомирова. — М. : РХТУ, 2001. — 167 с.

14. **Кащеев, И. Д.** Формирование структуры неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, Б. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2002. — № 6. — С. 19–24.

15. **Тюлькин, Д. С.** Сравнительный метод испытания огнеупоров на деформационные явления при высоких температурах / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев // Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации — основа современных технологий», г. Новосибирск, 2012. — С. 144–151.

16. **Тюлькин, Д. С.** Огнеупоры для производства технической керамики / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев, Ю. К. Непочатов // Вестник СГУПС. — 2014. — № 30. — С. 111–119. ■

Получено 26.06.17

© П. М. Плетнев, В. М. Погребенков, В. И. Верецагин, Д. С. Тюлькин, 2018 г.

К. т. н. Р. В. Зубащенко (✉)

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

УДК 666.3-12(762.1):621.3.036.53

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С КЕРАМИЧЕСКОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕЙ

Представлена характеристика отечественных и импортных теплоизоляционных изделий с волокнистой ячеистой структурой. Показано формирование структуры и фазового состава волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической алюмосиликатной матрицей. Предложено применение этих материалов в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности.

Ключевые слова: *волокнисто-армированный композиционный материал, армирующие волокна, теплоизоляционные изделия, волокнистые материалы, огнеупоры.*

В химической технологии волокнистые материалы играют значительную роль. Современный уровень развития техники позволяет получать волокна из различных веществ и материалов и таким образом обеспечивать необходимый комплекс физико-химических характеристик для каждого конкретного применения. Стекловолокнистые материалы уже длительное время успешно производятся по отработанным технологиям, а углеродные и керамические представляют особый интерес на современном этапе развития химической технологии [1, 2].

Характерным свойством волокнистых материалов является их высокая прочность при растяжении. Модуль упругости волокнистых материалов слабо зависит или не зависит от диаметра волокна. Следовательно, предельное значение относительной деформации нитей значительно выше, чем у массивных образцов. Таким образом, деформируемость и термостойкость волокон выше, чем массивных образцов. Плотность самих волокон практически равна плотности массивных образцов, но изделия, состоящие из многих волокон, имеют кажущуюся плотность значительно более низкую при достаточной прочности [3–6].

Применение в качестве теплоизоляционных материалов является традиционным применением любых волокнистых материалов. Волокнистые изделия сочетают в себе высокие теплоизоляционные свойства и удобство применения в виде матов, листов, войлоков, модулей. Они обладают более высокой термостойкостью по

сравнению с ячеистыми пористыми материалами одинаковой кажущейся плотности. Однако кристаллизация, протекающая в стеклообразных волокнах при нагревании, ограничивает температурный интервал применения изделий на их основе до 1150–1300 °С [7]. Образующиеся при нагреве микрокристаллические образования, вызывают резкое снижение прочности волокон, они становятся хрупкими и дают усадку. В процессе эксплуатации при повышенных температурах это приводит к разрушению теплоизоляционного слоя и, как следствие, к нежелательным тепловым потерям.

В производстве ячеистых пористых теплоизоляционных изделий широко используется метод выгорающих добавок и пенообразования. Пенометод обеспечивает низкие значения кажущейся плотности и теплопроводности изделий, но максимальная температура их применения низка. Так, например, максимальная температура эксплуатации ШТ-0,4 и ШТТ-0,6 составляет 1150 °С, а МКРТ-0,8 — 1250 °С. Изделия по методу выгорающих добавок получают преимущественно пластическим способом формования (ШТ-1,0; ШТ-1,3; МЛТ-1,3). Этот способ не лишен недостатков. Так, размеры изделий, сформованных из пластичных масс, заметно уменьшаются при сушке и обжиге (линейная усадка 2–5 % на каждом из этих переделов), что нередко ведет к образованию трещин и деформации изделий с искажением заданной формы. С применением выгорающих добавок также получают подвергаемый механической обработке корундовый легковес (КТ-1,1; КТ-1,3). Однако эти высокотемпературные изделия характеризуются высокой теплопроводностью (0,55–0,80 Вт/(м·К) при средней температуре 650 °С) и низкой термостойкостью [8].

В настоящее время на рынке также присутствуют теплоизоляционные изделия с



Р. В. Зубащенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

ячеистой структурой иностранных производителей: Thermal Ceramics, Promat и др. Они (например, JM-28, JM-30) отличаются низкой теплопроводностью и высокой температурой эксплуатации. Однако их термостойкость невысока.

В некоторых случаях рационально использовать полусухой способ формования. Изделия из полусухих масс (влажность 3–10 %) практически не дают усадки при сушке, а при обжиге усадка редко превышает 1 %, поэтому получают изделия более точных форм и размеров. В традиционной технологии производства легковесных огнеупорных изделий известен полусухой способ формования, но он не получил широкого распространения [9]. Полусухим способом изготавливают шамотные легковесные и некоторые другие изделия. Такой вид формования требует применения твердых выгорающих добавок (кокса, термоантрацита), так как мягкие добавки (например, древесные опилки, лигнин) упруго сжимаются при прессовании и их последующее расширение вызывает растрескивание сырца. Удовлетворительные результаты дает применение древесного угля, но это дорогой материал не для массового производства. Для получения полусухим способом изделий с достаточной прочностью (2–3 МПа) приходится ограничивать количество выгорающих добавок, и кажущаяся плотность изделий обычно составляет 1,0 г/см³ и выше. В массах с выгорающими добавками контакту частиц глины и шамота при прессовании препятствуют органические частицы, сгорающие затем в обжиге. Не образуется сплошных простенков между выгорающими частицами, как это имеет место при пластичном формовании легковеса или использовании пенометода. В результате получить высокую прочность трудно. Кроме этого, известно получение легковесных изделий полусухим способом формования с применением пористого заполнителя, например алюмосиликатных микросфер, что позволяет получить достаточно широкую гамму легковеса как по плотности, так и по максимальной температуре эксплуатации [10].

К низкотемпературной теплоизоляции, выпускаемой промышленностью, можно отнести пенодиатомитовые изделия, изделия на основе перлита, вермикулита, микропористые материалы. Наиболее эффективные — микропористые теплоизоляционные материалы, так как они имеют самый низкий коэффициент теплопроводности из всех теплоизоляционных материалов. Теплопроводность этих изделий ниже, чем у неподвижного слоя воздуха. Это достигается благодаря размерам пор, лежащим в нанодиапазоне. Их величина меньше, чем средний свободный пробег молекул газов, вследствие чего проводимость тепла через твердое вещество и

газ сильно затруднена. Радиационная составляющая теплопередачи снижается добавлением «глушителей» [2].

Низкую теплопроводность имеют также пенодиатомитовые изделия. Этот материал обладает низким коэффициентом теплопроводности благодаря уникальным свойствам исходного материала — диатомита. Природный диатомит представляет собой кремнистую породу, сложенную мельчайшими опаловыми створками древних диатомовых водорослей. Эти створки состоят из аморфного, коллоидного кремнезема, сформированного в результате диффузионных поверхностных процессов. Аморфный характер кремнезема в диатомите выгодно отличает его от обычных кремнезёмов. Небольшие размеры отдельных створок (до 200 мкм) и, самое важное, микро- и нанопоры в них формируют наноструктурированный материал в отличие от пустот, образующихся при вспучивании вермикулита или перлита [11].

Достаточно широкое применение в настоящее время получили силикаткальциевые изделия. Силикат кальция — синтетический материал, получаемый из диоксида кремния SiO₂ (диатомита или тонкомолотого кварцевого песка) и оксида кальция CaO (высококачественного мела или извести) с добавкой небольшого количества органических волокон. Изделия имеют низкий коэффициент теплопроводности. Средний размер пор материала составляет приблизительно 0,5 мкм. Однако силикаткальциевые изделия чувствительны к термическому удару [2].

Известно, что волокна могут образовывать высокопористые композиции, в которых волокна упрочнены неорганической связкой, незначительно снижающей пористость и тепловое сопротивление волокнистого материала. Кроме этого, известно, что теплопроводность легковесных изделий, у которых непрерывна твердая фаза, на 200–250 % выше, чем у изделий с непрерывными порами, при равной общей пористости [3]. Из-за трудностей получения гомогенного материала при сухом смешивании в таких случаях целесообразно использовать шликерную технологию, основанную на шликерной пропитке волокнистых каркасов с последующей их термообработкой. Такие волокнисто-армированные композиционные материалы могут быть произведены с керамической алюмосиликатной матрицей на основе муллитокремнеземистого стекловолокна. Стекловолокна могут обеспечить высокую температуру эксплуатации при низкой теплопроводности и высокой термостойкости. Они могут представлять собой обожженный при температуре, превышающей температуру кристаллизации стекловолокна (более 1300 °C), пористый материал, сформованный из хаотично расположенных волокон (системы Al₂O₃–SiO₂),

упрочненных неорганической связкой (огнеупорная глина) с добавкой легковесного заполнителя (рис. 1). Такие теплоизоляционные изделия не требуют применения выгорающих добавок, что благоприятно сказывается на экологии.

Их структуру можно свести на макроуровне к двухкомпонентной (матрица – заполнитель). Такую двухкомпонентную структуру можно разделить на две группы в зависимости от степени раздвижки зерен заполнителя. В первом случае зерна заполнителя не образуют контакты между собой, они как бы плавают в связующей массе. Свойства материала при такой макроструктуре обусловлены преимущественно свойствами связующей матричной части. По мере насыщения структуры зернами заполнителя образуется каркас, склеенный тонкой прослойкой матричной части (волокно, упрочненное неорганической связкой). Такая структура благоприятна с точки зрения усадочных процессов при воздействии высоких температур. Очевидно, что свойства изделий с этой структурой во многом зависят от свойств пористого заполнителя. Такие изделия, несмотря на кристаллизацию волокон, проходящую при обжиге, имеют максимальную температуру эксплуатации до 1550 °С.

Известно, что для того, чтобы теплопроводность была минимальной, как было показано выше, нужно иметь сообщающиеся между собой поры, а также мелкопористую структуру [6]. Пористая структура этих изделий может изменяться в достаточно широких пределах. Варьированием технологических параметров (давление формования, состав, вид заполнителя, температура спекания) можно добиваться ее изменения. Симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента (планы Шеффе) позволяет оптимизировать состав изделия (в трехкомпонентной системе: пористый заполнитель – муллитокремнеземистое стекловолокно – огнеупорная глина) в зависимости от конкретных условий эксплуатации [12, 13].

Во многих работах по анализу эффективной теплопроводности приводится выражение для радиационной теплопроводности [14, 15]:

$$\lambda_{\text{изл}} = 4f\sigma T^3\delta,$$

где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); δ — размер поры; f — коэффициент, связанный с оптико-геометрическими характеристиками, принятой моделью поры и схемой расчета; для пор в гомогенном материале со степенью черноты ε_m принимают $f = \varepsilon_m / (2 - \varepsilon_m)$; T — температура.

$\lambda_{\text{изл}}$ зависит не только от температуры, степени черноты поверхности, но и от особенностей пористой структуры. Особенно велик вклад излучения в эффективную теплопроводность крупнопористых изделий в связи с малым поглощением его в порах. Волокнисто-армированные

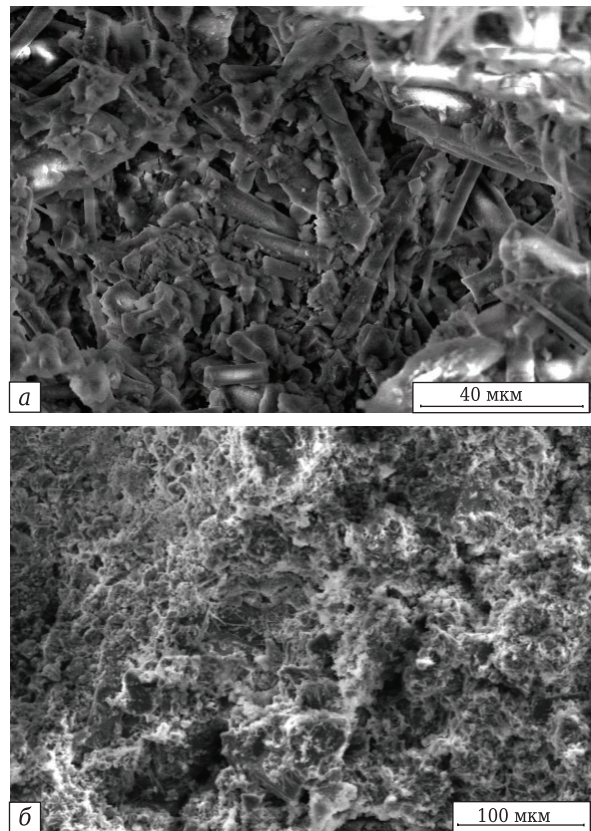


Рис. 1. Микроструктура волокнисто-армированного изделия с керамической алюмосиликатной матрицей: а — матрица; б — корундовый пористый заполнитель

компози́ты с алюмосиликатной матрицей имеют низкие значения коэффициента теплопроводности, составляющие менее 0,35 Вт/(м·К) при средней температуре 650 °С ($\rho_{\text{каж}} < 1,3$ г/см³).

При спекании изделий поверхность контакта заполнителя, волокон и неорганической связки возрастает. Спекание композита на основе муллитокремнеземистого стекловолокна сопровождается усадкой и изменением его фазового состава. В частности, каолинит (из огнеупорной глины) превращается в муллит и свободный аморфный кремнезем по реакции $3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \rightarrow 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{SiO}_2$. При использовании корундового пористого заполнителя корунд (2,54; 2,081; 1,599 Å), содержащийся в его тонкодисперсной составляющей, взаимодействует с избыточным кремнеземом при температуре выше 1300 °С с образованием вторичного муллита. При обжиге изделий происходит кристаллизация волокна (отсутствует гало на рентгенограмме). В волокнах изделий образуется муллит (5,36; 3,41; 3,38 Å) и α -кристобалит (4,15; 2,53 Å) (рис. 2). Предел прочности при сжатии изделий после обжига может достигать 10 МПа и более ($\rho_{\text{каж}} = 1,0\text{--}1,5$ г/см³).

Благодаря высокой термостойкости волокнисто-армированные композиты могут применяться в тепловых агрегатах, футеровка

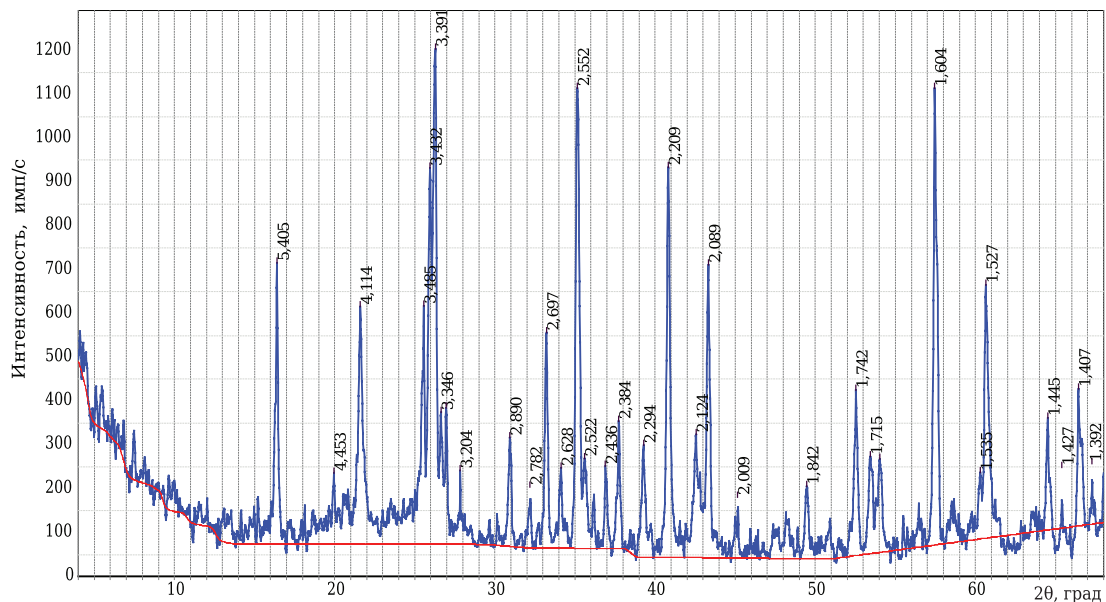


Рис. 2. Рентгенограмма волокнисто-армированного изделия с керамической алюмосиликатной матрицей



Рис. 3. Волокнисто-армированные изделия с керамической алюмосиликатной матрицей в футеровке свода щелевой роликовой печи обжига керамической плитки

которых испытывает достаточно резкие перепады температур (периодический режим работы, остановка и пуск после выполнения ремонта, аварийная остановка). Футеровка таких печей в этом случае подвергается резкому нагреву и охлаждению. В результате между поверхностью и внутренней частью материала возникает перепад температур. Очевидно, что в процессе подъема температур температура поверхности превышает температуру внутренней части. В процессе понижения температуры возникает обратный перепад температур. При неоднородном распределении температур в материале из-за различия величин термического расши-

рения высокотемпературной и низкотемпературной части возникает напряжение, что может привести к разрушению материала [5].

Согласно теории двух стадий термостойкости, разрушение материала под влиянием термических напряжений происходит в две стадии: зарождения трещин и их роста. Зародившиеся трещины в гетерогенных материалах развиваются медленно или могут вообще не развиваться. Очевидно, что армирование волокнами, препятствует распространению зародышевых трещин. Этим объясняется высокая термостойкость волокнисто-армированных композиционных материалов [3, 4, 16].

Волокнисто-армированные композиционные материалы с керамической алюмосиликатной матрицей могут использоваться в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности. Особенно эффективно их применение в печах, эксплуатируемых в условиях периодического режима работы. Так, например, разработанные в ЗАО «ПКФ «НК» такие композиты показали высокие эксплуатационные свойства в рабочем слое печей периодического действия обжига различных видов керамики (в том числе огнеупорной), в частности в ОАО «Речицкий фарфоровый завод» и ЗАО «Теплохиммонтаж». Эксплуатация щелевой роликовой печи цеха керамической плитки ООО «ОСМиБТ» также показала высокие эксплуатационные свойства этих изделий (рис. 3) [17].

Библиографический список

1. **Гаршин, А. П.** Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.

Garshin, A. P. Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (review) / A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.

2. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
3. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
4. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.
5. **Масленникова, Г. Н.** Керамические материалы / Г. Н. Масленникова, Р. А. Мамаладзе, С. Мидзута, К. Коумото. — М. : Стройиздат, 1991. — 320 с.
6. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М. : Стройиздат, 1964. — 534 с.
7. **ГОСТ 23619-79.** Материалы и изделия огнеупорные теплоизоляционные муллитокремнеземистые стекловолокнистые. Технические условия.
8. **ГОСТ 5040-2015.** Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Технические условия.
9. **Карклит, А. К.** Производство огнеупоров полусухим способом ; 2-е изд., перераб. и доп. / А. К. Карклит, А. П. Ларин, С. А. Лосев, В. Е. Верниковский. — М. : Металлургия, 1981. — 320 с.
10. **Вяткина, Н. А.** Разработка технологии легких огнеупорных изделий различной кажущейся плотности : тезисы докладов Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (15-16 апреля 2004 г., Москва) / Н. А. Вяткина, О. В. Надымова // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 31.
11. **Петровский, Э. А.** Современные эффективные высокотемпературные теплоизоляционные изделия для промышленного оборудования / Э. А. Петровский // Сталь. — 2007. — № 5. — С. 19-21.
12. **Зедгенидзе, И. Г.** Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И. Г. Зедгенидзе. — М. : Наука, 1976. — 390 с.
13. **Зубащенко, Р. В.** Футеровка малогабаритной туннельной печи высокоглиноземистыми изделиями на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 3-5.
14. **Кац, С. М.** Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С. М. Кац. — М. : Металлургия, 1981. — 274 с.
15. **Литовский, Е. Я.** Теплофизические свойства огнеупоров : справочное издание / Е. Я. Литовский, Н. А. Пучкевич. — М. : Металлургия, 1982. — 152 с.
16. **Зубащенко, Р. В.** Термостойкие высокотемпературные теплоизоляционные изделия на основе алюмосиликатного волокна / Р. В. Зубащенко // Новые огнеупоры. — 2016. — № 12. — С. 3-5.
17. **Зубащенко, Р. В.** Опыт применения термостойких теплоизоляционных изделий на основе алюмосиликатного волокна в футеровке тепловых агрегатов керамической промышленности / Р. В. Зубащенко // Стекло и керамика. — 2017. — № 6. — С. 21-23. ■

Получено 15.11.17
© Р. В. Зубащенко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



THERMEC'2018 in FRANCE




Université de Lille



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. М. Колесникова (✉), к. т. н. В. Н. Аникин, С. А. Ерёмин, Ж. Б. Балгин

ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСЦ», Москва, Россия

УДК 666.3:620.22]:66.063.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОЙ ПРОПИТКИ УУКМ

Исследован процесс пропитки двумерно армированного углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ). Целью работы являлось исследование процесса пропитки пористого пространства УУКМ такими соединениями, как MoSi_2 и TaSi_2 . Для этих целей проводили процесс жидкофазной пропитки путем размещения пластин Si и Mo на поверхности УУКМ и выдержки при 1500 °С. Была изучена структура полученных образцов, удалось установить глубину пропитанного слоя, а фазовый и элементный анализ позволил установить распределение элементов по высоте пропитанного слоя.

Ключевые слова: УУКМ, пропитка, дисилицид молибдена, кремний, карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ) представляет собой углеродные волокна, введенные в углеродную матрицу [1]. Данный материал получил большое распространение в авиационной технике, так как он обладает низким коэффициентом термического расширения (КТР) и высокой теплопроводностью, что позволяет снизить возникающие термические напряжения и работать в режимах быстрого нагрева и охлаждения.

При нагреве до температур выше 400 °С в условиях окислительной среды скорость абляции УУКМ становится значительной [2, 3]. Для защиты композиционного материала от окисления применяют различные жаростойкие покрытия [4–6], но они защищают лишь поверхность материала. После того, как покрытие окислится до подложки, ее материал перестает быть защищенным от агрессивной среды. Поэтому получили распространение композиты, в частности углеродкарбидокремниевые [7], которые представляют собой УУКМ, пропитанный кремнием [8]. Углеродкарбидокремниевые композиты представляют собой композиционный материал, армирующими элементами которого являются углеродные волокна, а матрица представляет собой смесь карбида кремния и остаточного углерода [9]. Преимущества такого материала очевидны в сравнении с материалом, защищенным лишь покрытием. Пропитанный композиционный материал позволяет равно-

мерно распределить термические и механические нагрузки по всему объему материала [10], следовательно, при защите от окисления работает весь объем материала.

УУКМ имеет различные ТКЛР в зависимости от направления [10]. Подбор покрытия для защиты его от окисления усложняется из-за необходимости наносить промежуточные слои для сочетания материала покрытий и подложки. Это, в свою очередь, влечет увеличение стоимости и сложности выпускаемой продукции, что является очень важным фактором, особенно при эксплуатации материала в течение небольшого промежутка времени. Такие материалы как MoSi_2 и TaSi_2 , способны защитить поверхность материала от окисления [11], но они имеют высокие ТКЛР и при температуре эксплуатации 1700 °С будут растрескиваться, поэтому более предпочтительно использовать эти соединения для пропитки УУКМ. Также стоит отметить, что при использовании материала в течение ограниченного времени толщина пропитанного слоя не должна быть очень большой, что ведет к снижению затрат на материал и ускоряет процесс изготовления конечного продукта.

В работе проводили эксперименты по созданию приповерхностного слоя из MoSi_2 и TaSi_2 в пористом пространстве УУКМ. Исследование процессов пропитки позволит установить, насколько глубоко можно пропитать УУКМ, а также, используя процесс жидкофазной пропитки, исследовать образующиеся в процессе фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов

Для исследования изготовили экспериментальные образцы двух типов:



А. М. Колесникова
E-mail: kam-92200692@mail.ru

I тип — двумерно армированный УУКМ размерами 30×30×10 мм. Для его пропитки использовали пластины Si и Mo толщиной 1 и 0,5 мм соответственно. На рис. 1 показана схема размещения пластины Mo и Si на УУКМ;

II тип — УУКМ, пропитанный TaC по методике, описанной в работе [12]. Для последующей пропитки на образец помещали пластину Si толщиной 1 мм соответствующего размера (рис. 2).

Методика проведения эксперимента

Для пропитки с использованием пластин образцы размещали на глиняной подложке и помещали в вакуумную печь силицирования при 1500 °С на часовую инфильтрацию.

Данная печь предназначена для обеспечения процесса силицирования, как защиты от высокотемпературного окисления поверхности изделий сложной конфигурации. Охлаждаемый корпус печи обеспечивает целостность конструкции в условиях вакуумного высокотемпературного технологического процесса. Крышка печи охлаждается и совместно с корпусом создает герметичное пространство для последующего вакуумирования и проведения высокотемпературного процесса. Механизм отвода обеспечивает перемещение крышки от открытого фланца печи. Экраны и теплозащита проектируются и изготавливаются из УУКМ, молибдена, жаропрочных сплавов. Нагреватели активного типа изготавливаются из УУКМ, графита или молибдена. Датчики контролируют заданную точность замеров в пределах рабочих параметров. Система вакуумирования обладает достаточной производительностью и обеспечивает необходимую степень разрежения при выходе печи на режим и в условиях технологического процесса.

Подготовка шлифов

Шлифы изготавливали в лабораторных условиях методом ручной полировки образца на ровной поверхности с использованием мелконаждачной бумаги для сохранения целостности образца.

С помощью сканирующего электронного микроскопа ZEISSEVOMA10 были получены фотографии поверхности образцов, а также бокового сечения шлифа. Исследование фазового состава проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

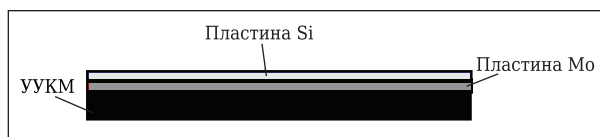


Рис. 1. Схема размещения пластин Mo и Si (образец I типа)

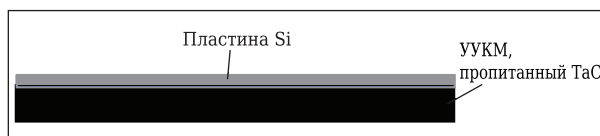


Рис. 2. Схема размещения пластины Si (образец II типа)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования структуры

На рис. 3, а показана структура поверхности образца I типа (после пропитки с использованием пластин Mo и Si). Частицы, расположенные на поверхности, имеют сферическую форму. Поверхность образца чешуйчатая с трещинами между чешуйками и состоит из спеченных частиц с характерной сеткой микротрещин.

На рис. 3, б показано изображение поперечного шлифа образца I типа. Поверхность образца очень развитая с небольшим количеством открытых пор, заполненных спеченными частицами. Между волокнами присутствуют столбики с развитой поверхностью.

На рис. 4 показан профиль распределения элементов по высоте поперечного шлифа образца I типа. В образце присутствуют три элемента: C, Si, Mo. Причем процентное содержание Mo не превышает 20 %. Более светлые участки на образце характеризуют более высокое содержание Si. По стехиометрии можно предположить, что светлые вкрапления на поверхности образ-

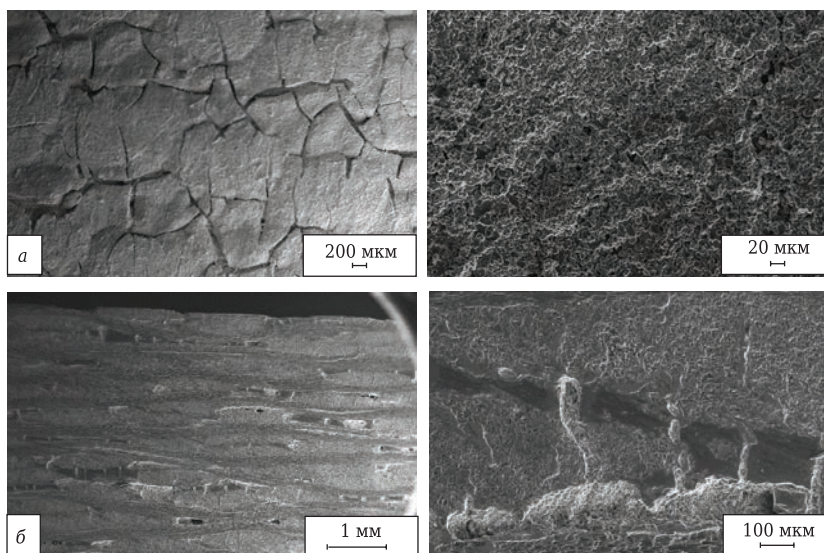


Рис. 3. Прямая (а) и боковая (б) поверхности образца I типа при различном увеличении

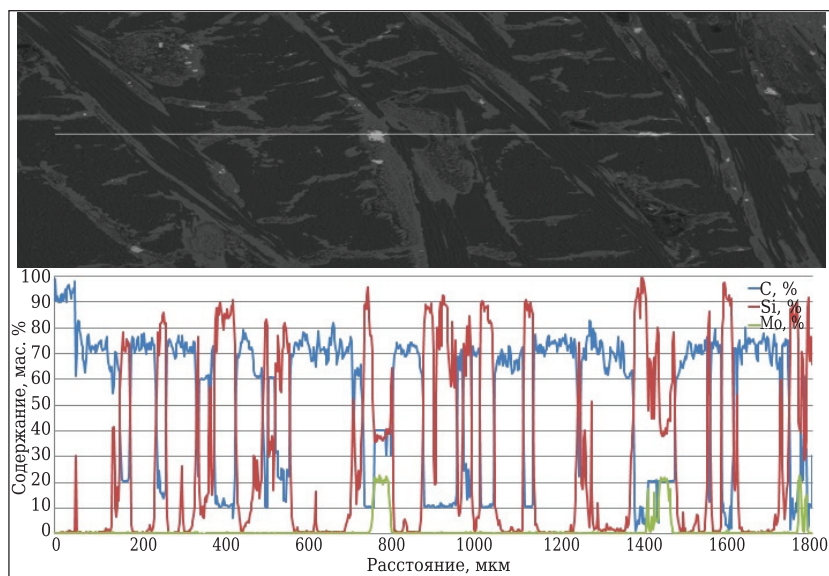


Рис. 4. Профиль распределения элементов для образца I типа

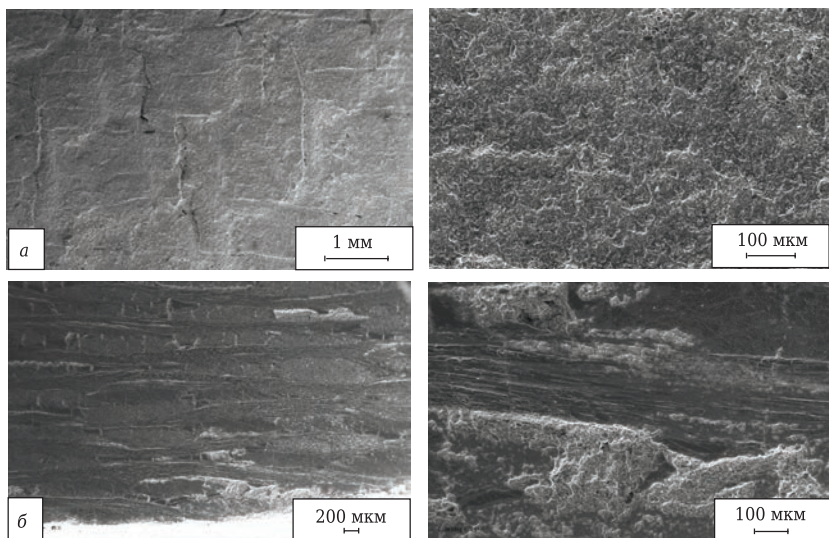


Рис. 5. Прямая (а) и боковая (б) поверхности образца II типа при различном увеличении

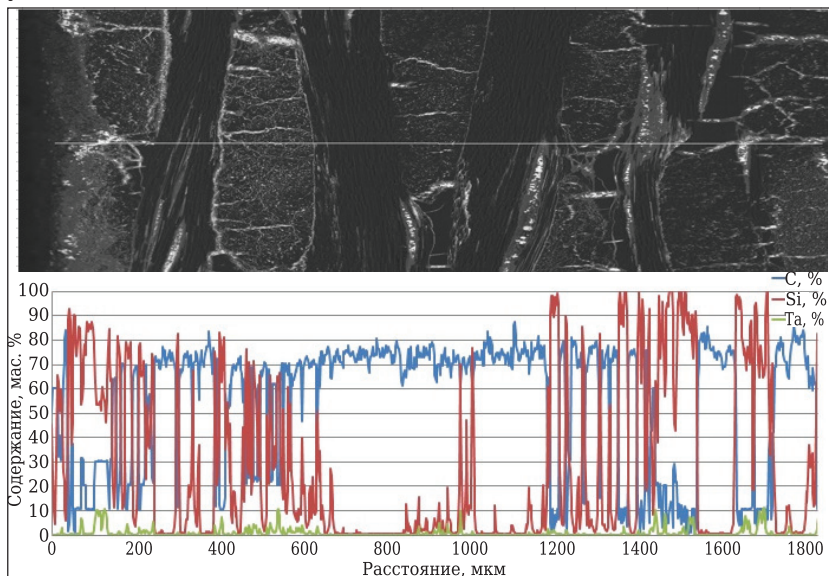


Рис. 6. Профиль распределения элементов образца II типа

ца — MoSi_2 . Таким образом, образец представляет собой волокнистую композицию SiC с включениями MoSi_2 .

На рис. 5 представлены фотографии поверхностей образца II типа (после пропитки Si с предварительной пропиткой TaC). Прямая поверхность образца характеризуется пластинчатой структурой с сеткой микротрещин небольшой глубины (см. рис. 5, а) и имеет более однородную поверхность при сравнении с образцами I типа. На боковой поверхности образца (см. рис. 5, б) в пространстве между волокнами присутствуют частицы TaC , окруженные Si . Также между волокнами наблюдаются перепошки.

Профиль распределения элементов в образце II типа показан на рис. 6. Как и в предыдущем случае, в образце присутствуют три элемента: C , Si , Ta . Процентное содержание тантала не превышает 10 % по всей глубине сканирования. В пространстве между волокнами в образце присутствуют скопления частиц Si , Ta и углеродной основы.

На основе данных микроскопического анализа образцов I типа можно сделать предположение, что количество Si , который использовался для пропитки, сильно влияет на качество и микроструктуру поверхности.

Результаты фазового анализа

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2.

На рис. 7 и в табл. 1 представлены результаты исследования образца I типа.

Как видно из табл. 1, образец характеризуется четырьмя фазами, причем SiC составляет наибольшее количество. Из этого можно сделать вывод, что тугоплавкий дисилицид ушел вглубь материала, образовав тугоплавкий подслои, который будет взаимодей-

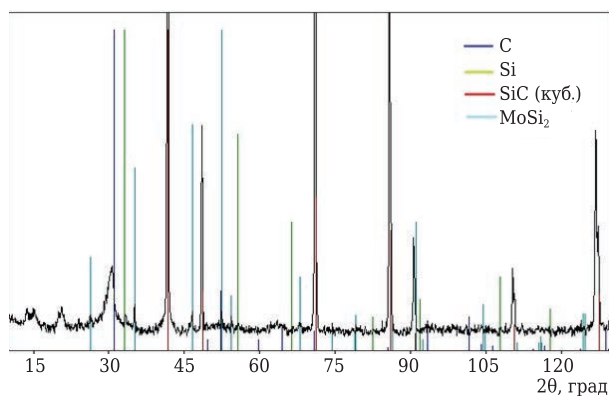


Рис. 7. Дифрактограмма образца I типа

Таблица 1. Количественный анализ образца I типа

Фаза	Объемная доля, %	Массовая доля, %
C	15,2	11,1
Si	0,9	0,7
SiC	83,6	87,5
MoSi ₂	0,3	0,7

вать с основным покрытием и УУКМ в ходе эксплуатации изделия.

На рис. 8 и в табл. 2 приведены результаты РФА для образца II типа.

Как и в предыдущем случае, образец характеризуется четырьмя фазами с преобладанием фазы SiC. Следовательно, образуются два тугоплавких карбида, которые уменьшают вероятность проникновения кислорода в ходе эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования процесса пропитки образцов I типа было установлено, что молибден активно участвовал в процессе силицирования и проник в объем вместе с кремнием в виде жидкого раствора. Но в то же время происходило активное взаимодействие УУКМ с Si, так как он более химически активен. Обедненный кремнием, но обогащенный молибденом раствор кристаллизуется в MoSi₂ в виде столбиков. Между волокнами происходит пропитка, а оставшийся Si на поверхности подпитывает слои в ходе эксплуатации материала. Проникая в объем мате-

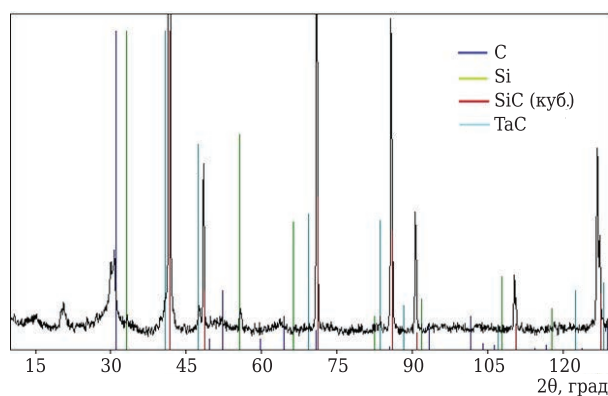


Рис. 8. Дифрактограмма образца II типа

Таблица 2. Количественный анализ образца II типа

Фаза	Объемная доля, %	Массовая доля, %
C	14,7	10,8
Si	0,8	0,6
SiC	84,5	88,4
TaC	0,1	0,2

риала, Mo образует приповерхностный слой из MoSi₂, тем самым повышая средство покрытий. Приповерхностный слой из MoSi₂ является переходным между барьерным и защитным, так как он имеет более близкий ТКЛР к ТКЛР основного покрытия и снижает напряжения, композиционное покрытие не будет трескаться в ходе эксплуатации материала.

Образец II типа, предварительно пропитанный TaC из газовой фазы, был пропитан Si, о чем свидетельствует наличие Si по результатам элементного анализа на поперечном шлифе. На основе литературных данных предполагалось, что образовавшийся на поверхности жидкий Si растворяет Ta и в виде раствора проникает в объем образца с дальнейшим образованием тугоплавкого TaSi₂ в ходе кристаллизации. Однако в результате эксперимента было установлено, что разложение TaC оказалось для системы энергетически невыгодно, и образец характеризуется двумя тугоплавкими карбидами: тантала и кремния. Следовательно, была получена более жаропрочная композиция, которая будет препятствовать диффузии кислорода в УУКМ в ходе эксплуатации.

Библиографический список

1. Dong, J. Improved mechanical properties of carbon-reinforced epoxy composites by growing carbon black on carbon fiber surface / J. Dong, C. Jia, M. Wang [et al.] // Compos. Sci. Technol. — 2017. — Vol. 6. — P. 350–363.
2. Jina, X. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites / X. Jina, X. Fana, C. Lu [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 56. — P. 24–32.
3. Wang, S. Oxidation mechanism of SiC-zirconia-glass ceramic coated carbon/carbon composites at 1123–1273 K / S. Wang, F. Zeng, Y. Li [et al.] // Mater. Res. Bull. — 2017. — Vol. 5. — P. 25–31.
4. Jinn, H. Effects of oxygen partial pressure on the oxidation of ZrB₂-SiC-graphite composites at 1800 °C / H. Jinn, S. Meng, X. Zhang [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 4. — P. 6480–6486.
5. Shu, F. Structure and high-temperature property of amorphous composite coating synthesized by laser cladding FeCrCoNiSiB high-entropy alloy powder / F. Shu, S. Liu, H. Y. Zhao [et al.] // J. Alloys Compd. — 2017. — Vol. 15. — P. 84–93.
6. Fu, G. Y. A high-silicon anti-oxidation coating for carbon steel at high temperature / G. Y. Fu, L. Q. Wei, X. M. Zhang [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2016. — Vol. 12. — P. 15–25.

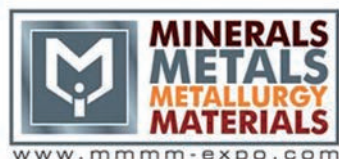
7. **Sua, F.** Creep behavior of C/SiC composite in hot oxidizing atmosphere and its mechanism / *F. Sua, P. Huang, J. Wu* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 11. — P. 56–63.
8. **Dai, J.** In-situ growth of SiC nanostructures and their influence on anti-oxidation capability of C/SiC composites / *J. Dai, J. Sha, J. i Shao* [et al.] // *Fire safety.* — 2017. — Vol. 25. — P. 78–80.
9. **Li, T.** Dynamic compressive fracture of C/SiC composites at different temperatures: microstructure and mechanism / *T. Li, Y. Duan, K. Jin* [et al.] // *International Journal of Impact Engineering.* — 2017. — Vol. 63. — P. 45–51.
10. **Fan, X.** Bond stability and oxidation resistance of BSAS-based coating on C/SiC composites / *X. Fan, W. Huang, H. Liu* [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* — 2017. — Vol. 309. — P. 35–46.

11. **Dua, B.** Oxidative protection of a carbon-bonded carbon fiber composite with double-layer coating of MoSi_2 -SiC whisker and TaSi_2 - MoSi_2 -SiC whisker by slurry method / *B. Dua, C. Hong, Q. Qu* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 70. — P. 52–65.
12. **Eremin, S.** Parameters of chemical vapor deposition on a structure and the properties of nanostructured TaC coating on a carbon composite material / *S. Eremin, V. Anikin, I. Burmistrov* [et al.] // *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal.* — 2014. — Vol. 5, № 3. — P. 181–189. ■

Получено 05.09.17

© А. М. Колесникова, В. Н. Аникин,
С. А. Ерёмин, Ж. Б. Балгин, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



12th International Exhibition & Conference
29 - 31 August 2018
Pragati Maidan, New Delhi, India



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

MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

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

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

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, к. т. н. **М. А. Волосова**

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

УДК 621.9(031):666.3

СИСТЕМА ЭКСПЛУАТАЦИИ КЕРАМИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА ПРИ НАРУЖНОМ ВЫГЛАЖИВАНИИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

Разработана методика выявления основных закономерностей наружного выглаживания цилиндрической заготовки из стали 40Х с использованием инструмента из Al_2O_3 -TiC-керамики. На основании результатов экспериментальных исследований построена система эксплуатации керамического выглаживателя, учитывающая напряженно-деформированное состояние керамики в области контакта с заготовкой.

Ключевые слова: выглаживание, Al_2O_3 -TiC-керамика, поверхностный слой, износ, выкрашивание, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Усовершенствованию технологий управления состоянием поверхностного слоя деталей машин, основанных на разных физико-химических эффектах, традиционно уделяется пристальное внимание [1]. Это связано со значительным влиянием микрорельефа, шероховатости, дефектности, микротвердости и поверхностных остаточных напряжений на эксплуатационные характеристики изготовленных деталей. Создать благоприятное сочетание этих параметров поверхности позволяет операция выглаживания, которая реализуется на завершающей стадии технологического процесса с использованием специального инструмента — выглаживателя [2]. Износостойкость поверхности деталей, изготовленных с применением этой технологии, увеличивается до 50 %, причем наибольший эффект достигается при обработке деталей, работающих при переменных нагрузках [3, 4]. Эффективность применения этой технологической операции зависит от многих факторов, в том числе износостойкости инструментального материала, из которого изготовлен выглаживатель [5]. В настоящее время наибольшее распространение получили алмазные выглаживатели, способные сопротивляться высоким контактным нагрузкам при относительно невысоких скоростях обработки; повышение скоростей обработки нега-

тивно влияет на ресурс этого инструмента [6]. Поэтому весьма актуальной задачей становится поиск альтернативных инструментальных материалов, способных вывести операцию выглаживания на качественно новый уровень. Одним из вариантов решения этой задачи является применение инструментов из современной керамики, которые демонстрируют высокие результаты в сравнительных испытаниях [7–9]. Однако отсутствие сведений о специфике эксплуатации керамических выглаживателей не позволяет сформировать рекомендации по их рациональному применению.

В работе поставлена цель — с использованием оригинальной методики выявить основные закономерности процесса внешнего выглаживания цилиндрических заготовок при использовании инструмента из Al_2O_3 -TiC-керамики и на основе экспериментальных результатов построить систему эксплуатации керамического инструмента при наружном цилиндрическом выглаживании, учитывающую напряженно-деформированное состояние керамики в области контакта с заготовкой.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные исследования выполнены с использованием методики, адаптированной для достижения сформулированной цели исследования; в качестве прототипов для ее создания использовали методики, приведенные в работах [10–12]. Исследовали процесс выглаживания наружной цилиндрической поверхности заготовок 1 из стали 40Х (220–240 HB) на токарном станке (модель CU500MRD) с бесступенчатым регулиро-



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

ванием скорости вращения шпинделя (рис. 1, а). Обработывали заготовки диаметром 120 мм (заготовки исключали из экспериментов при уменьшении их диаметра менее 70 мм) и длиной 400 мм с кольцевыми канавками шириной 3 мм, обеспечивающими удобство вырезки образцов для металлографических исследований. Параметр Ra шероховатости поверхности заготовки после чистового точения (перед выглаживанием) не превышал 3,2 мкм.

В качестве выглаживателя использовали проходной резец 2 с закрепленной прихватом сверху многогранной пластины 3 формы SNGN 120416 из BOK71 (Al_2O_3 -TiC-керамика). Выглаживание выполняли радиусной поверхностью 4 пластины между главной 5 и вспомогательной 6 поверхностями. Радиус округления радиусной поверхности составлял $r = 1,6$ мм (рис. 1, б). Процесс выглаживания с использованием керамического выглаживателя (КВ) реализовали за счет установки вершины резца выше оси шпинделя станка на величину $n = 2,1$ мм. Резец, установленный на станке, имел следующую геометрию: главный угол в плане $\varphi = 45^\circ$, вспомогательный угол в плане $\varphi_1 = 45^\circ$, главный задний угол $\alpha = 7^\circ$ и вспомогательный задний угол $\alpha_1 = 7^\circ$.

Отбор керамических пластин для экспериментов осуществляли по результатам внешнего осмотра, определения их геометрических размеров и шероховатости поверхностей с учетом рекомендаций [13]. При обнаружении дефектов на радиусных поверхностях КВ инструмент исключали из исследований.

Режимы выглаживания: скорость $v = 100, 200$ и 300 м/мин, продольная подача $S = 0,05, 0,075$ и $0,1$ мм, глубина $t = 0,1, 0,25$ и $0,5$ мм, число проходов $i = 1, 3, 5$. Выглаживание проводили без применения смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). После каждого цикла выглаживания, включающего определенное число проходов, с заготовок снимали упрочненный слой обрабатываемого материала (ОМ) посредством чистового точения с глубиной резания 1 мм. Все опыты дублировали 3 раза.

Специфику деформационных процессов в зоне контакта КВ с ОМ изучали на шлифах об-

разцов, вырезанных из заготовки. Места вырезки образцов 8 для металлографических исследований показаны на рис. 1, а. Параметры характерных областей деформаций определяли по текстуре ОМ. Шлифы для металлографических исследований изготавливали с использованием пластин из синтетических алмазов марки САМ зернистостью 80/63, 28/20, 7/5 и 3/2 с концентрацией 100 % и связкой МП. Окончательную доводку шлифов выполняли с использованием алмазной пасты АСМ зернистостью 1/0, нанесенной на плотную бумагу. После этого шлифы протравливали раствором азотной кислоты. Металлографические исследования проводили с использованием микроскопа ММР-4. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г.

Геометрические параметры участка износа 7 КВ длиной l и шириной h измеряли через определенное время их эксплуатации с использованием оптического микроскопа SteREO Discovery V12 (Carl Zeiss, Германия), прибора MarSurf XC 20 и профилографа-профилометра Hommel Tester T8000 (JENOPTIK, Германия). Морфологию поверхности участка износа исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN. Эти исследования выполняли после стравливания наливов ОМ с участка износа КВ, что позволило выявить изменение морфологии и структуры керамики, а также проанализировать кинетику развития трещин в ее поверхностном слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что выглаживание с использованием КВ обеспечивает уменьшение исходной шероховатости поверхностей заготовок до $Ra = 0,7$ – $1,4$ мкм, причем наименьшее значение этого параметра зафиксировано при $v = 300$ м/мин. При увеличении продольной подачи S от 0,05 до 0,1 мм и глубины t от 0,1 до 0,5 мм параметр Ra после выглаживания повышается. Шероховатость поверхности также зависит от числа проходов i ; наибольший эффект достигается после перво-

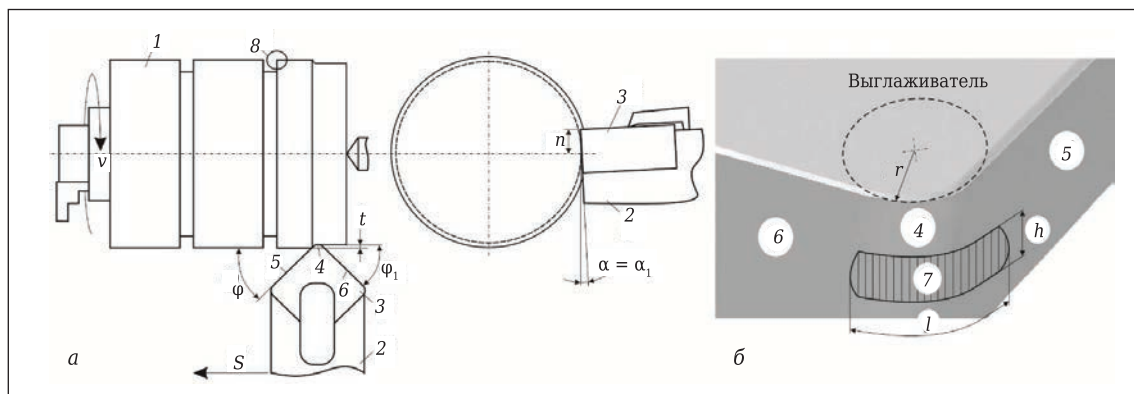


Рис. 1. Схема выглаживания наружной цилиндрической поверхности заготовки (а) и расположение участка износа на КВ (б)

го прохода из-за интенсивного деформирования микронеровностей на поверхности после точения. Повторные проходы менее заметно влияют на уменьшение Ra из-за формирования упрочненного слоя на поверхности заготовки после первого прохода.

В зависимости от режима обработки глубина слоя с измененной структурой ОМ изменяется в диапазоне от 0,4 до 1,7 мм. В этом слое зафиксировано увеличение микротвердости ОМ и формирование остаточных напряжений. Столь существенное изменение состояния поверхностного слоя заготовки связано со сложной схемой деформирования ОМ в процессе выглаживания. Происходящие уменьшение от диаметра заготовки D_1 до диаметра детали D_2 и от средней высоты микронеровностей заготовки H_1 до средней высоты микронеровностей заготовки H_2 , а также изменение морфологии поверхности после чистового точения (левая микрофотография) и после выглаживания (правая микрофотография) определяются совокупностью упругих и пластических деформаций в трех характерных областях ОМ (рис. 2).

Результаты металлографических исследований показали, что основные деформации ОМ при выглаживании происходят в первой характерной области $AGCFED$ за счет непрерывного процесса единичных актов пластического деформирования элементарных объемов ОМ в области длиной L_1 . При этом каждый деформируемый элементарный объем ОМ перемещается по определенной траектории (например, 1 и 2) от начальной границы AD этой области до конечной границы GF . Степень деформации элементарных объемов ОМ увеличивается при перемещении в этой области; зерна вытягиваются в направлении перемещения и уменьшаются в направлении сжатия. На границе GE элементарные объемы ОМ, имевшие до деформации

металла сферическую форму, приобретают вытянутую эллипсовидную форму. Соотношение радиусов эллипсов зависит от удаления элементарного объема ОМ от поверхности заготовки. Наибольшее искажение формы имеют элементарные объемы ОМ, расположенные наиболее близко к поверхности и перемещающиеся по траектории 1 по сравнению с перемещением по траектории 2. Из-за изменения формы элементарного объема ОМ и неоднородности деформации в этой характерной области свойства поверхностного слоя заготовки приобретают определенную анизотропность.

Контактное трение между перемещающимся КВ и вращающейся заготовкой затрудняет их взаимное скольжение, результатом чего является формирование второй характерной области $ABCG$. Под действием высоких контактных давлений и температур на границе раздела, которая характеризуется плотным контактом ювенильных поверхностей, образуются прочные адгезионные связи. В этих условиях внешнее трение между КВ и ОМ крайне затрудняется, а их взаимное перемещение реализуется по механизму внутреннего трения в этой области вдоль площадки контакта. За счет этого ОМ дополнительно деформируется, а на рабочих поверхностях КВ образуются налипсы ОМ. Присутствие этой характерной области заметно усложняет и усиливает неоднородность деформации ОМ в поверхностном слое заготовки.

В третьей характерной области $BCFE$ происходит упругое восстановление поверхностного слоя заготовки детали на участке контакта L_2 . В этой области элементарные объемы ОМ приобретают окончательную форму и среднюю высоту микронеровностей H_2 . Результатом действия упругих деформаций в этой области является увеличение диаметра заготовки до D_2 . Область $CC^1F^1E^1$ определяет конечное состояние поверх-

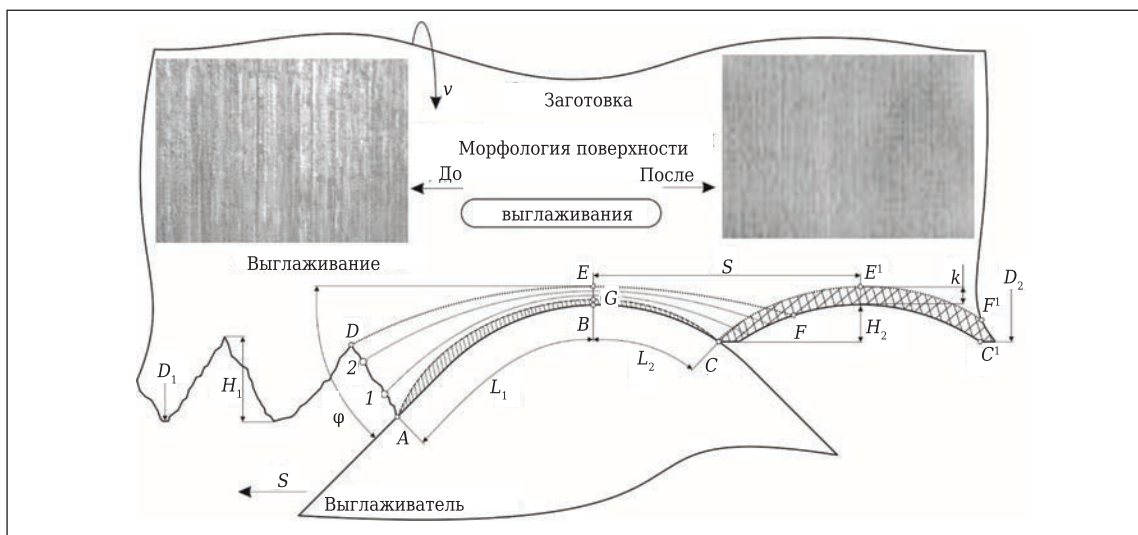


Рис. 2. Схема деформаций ОМ в поверхностном слое заготовки при выглаживании наружной цилиндрической поверхности

ностного слоя детали после выглаживания и его соответствие техническим требованиям.

Процесс деформации ОМ при выглаживании генерирует комплекс силовых и тепловых нагрузок, действующих на КВ. В результате сопротивления металла деформированным нагрузкам возникают реактивные силы, действующие на контактные площадки КВ и направленные перпендикулярно к рабочей поверхности инструмента. Также формируется тепловой источник, мощность которого генерируется в каждой характерной области деформаций. Наибольшее влияние на мощность этой системы оказывает режим выглаживания. Тепловые потоки из этого источника поступают в заготовку, КВ и окружающую среду и начинают влиять на характеристики процесса выглаживания. Важную роль в формировании теплового баланса в зоне контакта играет низкая теплопроводность Al_2O_3 -TiC-керамики, следствием чего является преимущественный сток тепла в заготовку [14, 15]. При этом поверхность заготовки нагревается выше, чем при использовании алмазного выглаживателя. Однако в поверхностном слое окисдно-карбидной керамики формируются напряжения, характеризующиеся высокой неоднородностью [16].

Под действием выявленных эксплуатационных нагрузок КВ нагревается и деформируется; в нем формируется определенное напряженное состояние и протекают сложные физико-химические процессы. Совокупность этих факторов определяет характер износа КВ. В первоначальный момент трения контактное взаимодействие КВ с ОМ происходит по микровыступам, что приводит к образованию адгезионных связей между ОМ и керамикой. За счет этого образуется площадка трения, на которой значительная часть керамической поверхности 1 покрыта налипками ОМ 2 разных размеров (рис. 3, а).

Налипы имеют форму чешуек толщиной до 5 мкм, причем их внешняя поверхность имеет гладкую морфологию с многочисленными

рисками, ориентированными в направлении скольжения. Также на этой поверхности имеются разнонаправленные трещины 3, задиры 4, области слияния трещин 5 и локального разрушения керамики 6. В поверхности налипов ОМ обнаружены частицы 7 разной формы, структура которых отличается от структуры ОМ. Природа происхождения этих частиц может быть связана с вырывом зерен из керамического каркаса и образованием оксидной пленки на ОМ. Эти частицы, имеющие высокую твердость, являются основным элементом абразивного износа рабочих поверхностей КВ.

Налипы стали, образовавшиеся на поверхности КВ, изменяют условия контактного взаимодействия инструмента с заготовкой и усложняют характер действующих на него эксплуатационных нагрузок. Под действием циклических силовых нагрузок на внешнюю поверхность налипов 2, инициируемых процессом трения, в налипах интенсивно растут многочисленные трещины 3 и разрушаются адгезионные связи между керамикой и ОМ. Это приводит к периодическому разрушению и отслоению налипов и значительно ускоряет разрушение керамики, так как при отрыве фрагментов налива поверхностный слой 1 керамики остается незащищенным.

Высокие локальные напряжения, сформировавшиеся в поверхностном слое керамики под действием эксплуатационных нагрузок, являются основной причиной появления эксплуатационных дефектов в поверхностном слое КВ [17]. После стравливания налипов ОМ можно наблюдать поверхностную структуру керамики с многочисленными структурными дефектами эксплуатационного происхождения (рис. 3, б). На этой поверхности имеются многочисленные единичные несплошности 8, скопления несплошностей 9 и трещины 10, образовавшиеся между плотноупакованными зёрнами. На поверхности керамики обнаружены отдельные зёрна 11 со сколотыми гранями и пустоты 12, образовавшиеся в результате вырыва единичных поверх-

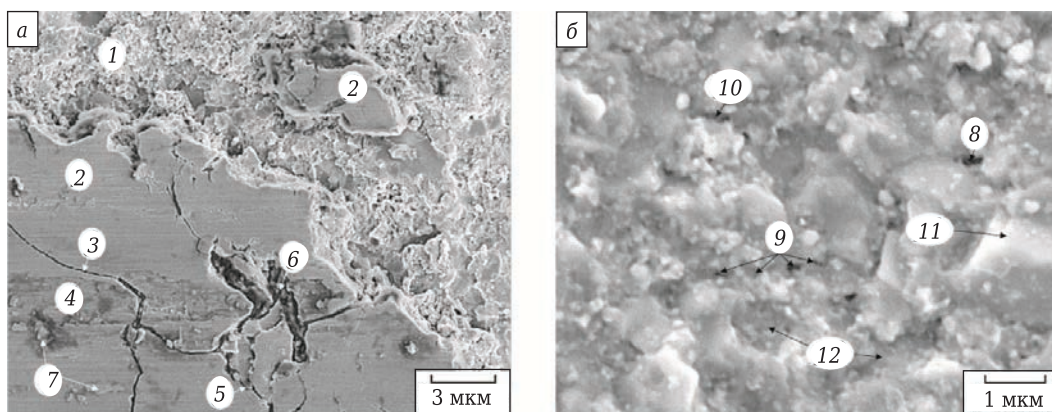


Рис. 3. Микроструктура площадки износа на КВ до (а) и после (б) стравливания налипов ОМ

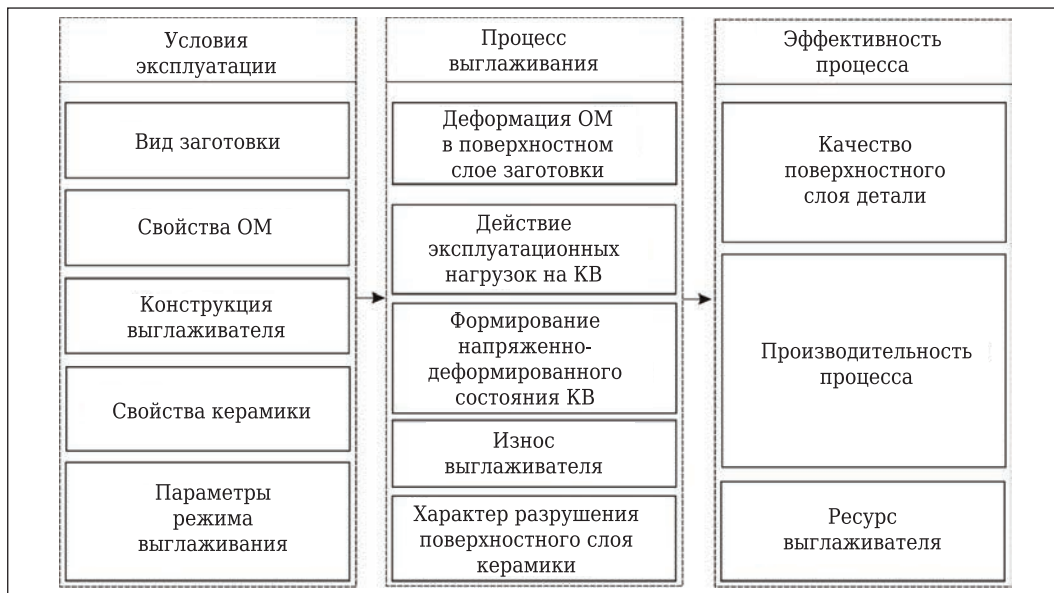


Рис. 4. Система эксплуатации КВ при выглаживании наружной поверхности цилиндрической заготовки

ностных зерен из керамического каркаса. Это означает, что в износе КВ задействованы механизмы транс- и межкристаллитного разрушения ее поверхностного слоя, который ослаблен структурными дефектами, образовавшимися при выглаживании. Рост трещин из структурных дефектов приводит к микроразрушению поверхности керамики и вырыву единичных зерен и их конгломератов из каркаса.

На основе экспериментальных данных разработана модель эксплуатации КВ, включающая три подсистемы: «условия эксплуатации», «процесс выглаживания» и «эффективность процесса», каждая из которых состоит из блоков (рис. 4). Подсистема «условия эксплуатации» является входом в систему и состоит из четырех блоков: «вид заготовки», «свойства ОМ», «конструкция выглаживателя», «свойства керамики» и «параметры режима выглаживания». Вид заготовки, свойства ОМ и технические требования к поверхностному слою детали определяют схему выглаживания и используемое оборудование. Свойства ОМ и керамики задаются твердостью, прочностью, плотностью, модулем упругости, температурным коэффициентом линейного расширения, коэффициентами теплопроводности и теплоемкости. Параметры режима выглаживания включают свойства смазки при ее применении.

В состав центральной подсистемы «процесс выглаживания» входят четыре блока: «деформация ОМ в поверхностном слое детали», «действие эксплуатационных нагрузок на КВ», «формирование напряженно-деформированного состояния (НДС) КВ», «износ КВ» и «характер разрушения поверхностного слоя керамики».

Выходная подсистема «эффективность процесса» состоит из трех блоков «качество поверхностного слоя детали», «производительность

процесса» и «ресурс КВ». Под эффективностью процесса следует понимать интегральный показатель, определяемый отношением конечного результата функционирования рассматриваемой системы к затраченным ресурсам. Блок «качество поверхностного слоя детали» определяет фактическое соответствие установленным техническим требованиям к состоянию поверхностного слоя детали. Производительность процесса волочения во многом зависит от ресурса КВ и его способности противостоять износу. В том случае, когда КВ характеризуется высоким ресурсом, появляется реальная возможность увеличить скорость выглаживания и, соответственно, повысить производительность этого процесса. Этот результат можно обеспечить на основе детального исследования зарождения структурных дефектов и роста трещин поверхностных дефектов под действием эксплуатационных нагрузок [18]. Построенная система позволяет эффективно исследовать этот процесс с использованием метода математического моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что выглаживание наружной поверхности цилиндрической заготовки с использованием КВ обеспечивает уменьшение шероховатости поверхностей и увеличение микротвердости за счет изменения поверхностной структуры ОМ. Процесс выглаживания происходит в результате сложных деформаций в трех характерных областях, генерирующих комплекс силовых и тепловых нагрузок, действующих на КВ. Важную роль в формировании этих нагрузок играют свойства Al_2O_3 -TiC-керамики. Под действием эксплуатационных нагрузок в КВ про-

текают сложные физико-химические процессы, определяющие характер износа КВ. Высокие локальные напряжения, сформировавшиеся в поверхностном слое керамики под действием эксплуатационных нагрузок, являются основной причиной появления эксплуатационных дефектов в поверхностном слое КВ. Рост трещин из структурных дефектов приводит к микроразрушению поверхности керамики и вырыву единичных зерен и их конгломератов из каркаса.

На основе экспериментальных данных разработана система эксплуатации КВ, связавшая в

единое целое три подсистемы: «условия эксплуатации», «процесс выглаживания» и «эффективность процесса». Построенная система позволяет эффективно исследовать процесс выглаживания наружной поверхности цилиндрической заготовки, реализуемого КВ, с использованием метода математического моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (задание № 2014/105, проект № 1908).

Библиографический список

1. **Суслов, А. Г.** Качество поверхностного слоя деталей машин / А. Г. Суслов. — М. : Машиностроение, 2000. — 320 с.
2. **Одинцов, Л. Г.** Финишная обработка деталей алмазным выглаживанием и вибровыглаживанием / Л. Г. Одинцов. — М. : Машиностроение, 1981. — 160 с.
3. **Лалазарова, Н. А.** Управление качеством поверхности при алмазном выглаживании деталей из высокопрочного чугуна / Н. А. Лалазарова, Л. И. Путькина, Л. А. Тимофеева [и др.] // Вестник ХНАДУ. — 2011. — Вып. 54. — С. 114–117.
4. **Башков, Г. П.** Выглаживание восстановленных деталей / Г. П. Башков. — М. : Машиностроение, 1979. — 80 с.
5. **Барац, Я. И.** Финишная обработка металлов давлением (теплофизика и качество) / Я. И. Барац. — Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1982. — 181 с.
6. **Торбило, В. М.** Алмазное выглаживание / В. М. Торбило. — М. : Машиностроение, 1972. — 105 с.
7. **Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
8. **Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / V. V. Kuzin // Refract. Indust. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.
9. **Гадалов, В. Н.** Методика оценки шероховатости поверхности электроискрового покрытия после выглаживания минералокерамикой / В. Н. Гадалов, Д. Н. Романенко, В. В. Самойлов [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2010. — № 4. — С. 44–46.
10. **Григорьев, С. Н.** Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.
11. **Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin // Glass Ceram. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.
12. **Кузин, В. В.** Контактные процессы при резании керамическими инструментами / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, М. Ю. Фёдоров // Вестник МГТУ «Станкин». — 2010. — № 4. — С. 85–94.
13. **Верещак, А. С.** Исследование теплового состояния режущих инструментов с помощью термоиндикаторных веществ / А. С. Верещак, В. М. Провоторов, В. В. Кузин [и др.] // Вестник машиностроения. — 1986. — № 1. — С. 45–49.
14. **Волосова, М. А.** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / М. А. Волосова, В. В. Кузин // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.

Volosova, M. A. Regular features of wear of cutting plates from oxide and nitride ceramics / M. A. Volosova, V. V. Kuzin // Met. Sci. Heat Treat. — 2012. — Vol. 54, № 1/2. — P. 41–46.

13. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.

Kuzin, V. V. Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23, № 12. — P. 32–36.

14. **Кузин, В. В.** Тепловое состояние керамических режущих инструментов при высокоскоростной обработке резанием / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 9. — С. 47–52.

Kuzin, V. V. Thermal state of ceramic cutting tools in high-speed cutting / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2004. — Vol. 24, № 9. — P. 32–40.

15. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.

Kuzin, V. V. Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2: Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.

16. **Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхности оксидно-карбидной керамики с развитым рельефом под действием теплового потока / В. В. Кузин, М. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 63–66.

Kuzin, V. V. Stress inhomogeneity in oxide-carbide ceramic surface with developed relief under action of heat flow / V. V. Kuzin, M. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov // Refract. and Indust. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 557–560.

17. **Кузин, В. В.** Микроструктурная модель керамической режущей пластины / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 5. — С. 72–76.

Kuzin, V. V. Microstructural model of ceramic cutting plate / V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31. — No. 5. — P. 479–483.

18. **Кузин, В. В.** Методологический подход к повышению работоспособности керамических инструментов / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2006. — № 9. — С. 87–88. ■

Получено 23.01.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. А. Волосова, 2018 г.

ABSTRACTS

UDC 621.746.047:669.054.2

Overview of the teeming process and the refractory equipping design for the intermediate nozzle – immersion ladle – continuous billet caster's mould installation

Tochilkin Viktor V., Filatova O. A., Umnov V. I., Tochilkin Vasilii V. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 3–6.

The refractory equipping is regarded for the intermediate ladle (IL) – immersion nozzle (IN) – continuous billet caster's mould installation. The metal flow control procedure is examined. The features of the billet's continuous caster construction are mentioned which provide the efficient flow of the pouring metal through the IL – IN – continuous billet caster's mould installation, and the successful generation of the metal flow in the billet CCM's mould as well as they create the condition for the metal improving. Ill. 4. Ref. 16.

Key words: CCM, intermediate ladle (IL), mathematical simulation, metal flow.

UDC 666.76:669.1.043.1

The development of the optimal three-dimensional geometric shapes and design for the refractory products which can increase the thermal units' life

Slovikovskii V. V., Gulyaeva A. V. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 7–12.

The tuyere blocks are developed and tested in the article, the block provide both the decreasing ninefold the amount of the seams in the horizontal converter's tuyere belt and the lowering the corrosion wear of the refractory products, as well as they allow reducing the probability of the slag-matte melt into the refractory products. The design of the special refractory product's construction was developed which permits to decrease the thermal stresses, to exclude the refractory products drop out of the arch roof brick lining's shoulders, to low sharply the heat loss through the brick linings both of the open-hearth roofs and of the ore-smelting furnaces, as well as the heat loss through the Waelz kiln's lining. The introduction of the special construction products permitted to increase the lining resistance of the thermal units without the repair expenses rising. Ill. 12. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: copper-nickel converter, thermal units' linings, thermal stress, furnace skids.

UDC 549.21.02(470.22):666.76

Schungite rocks application in the refractory materials as a binding matter

Zavertkin A. S., Sadovnichii R. V. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 13–16.

The investigating results are introduced in the article on the application efficiency of the schungite rocks in the refractory materials as the binding substance. It was shown that the refractories with the schungite binders have better physical and chemical properties than the refractories with the convenient graphite binder have. Ill. 2. Ref. 12.

Key words: schungite rocks, schungite carbon (SC), carbon-containing binder, antioxidants, silicon carbide, refractory materials, oxide – carbon – nitrogen system.

UDC 621.867.2.001.24

The upgrading of the tubular belt conveyor

Davydov S. Ya., Tauger V. M., Semin A. N., Dolgikh A. Yu., Koryukov V. N. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 17–20.

The basic failures are specified for the steel-cord rubber belts and fabric-ply belts both at the Reftinskii regional power station and at the pelletizing Plant of the Lebedinskii Mining and Processing Works which can happen while in operation. The new design of the tubular belt conveyor (TBC) with the conveyor-belt edge surfaces' fasteners is represented in the article and the calculation procedure is given for the conveyor-belt edge surfaces' fasteners. The fulfillment of the fasteners' strength and rigidity conditions is provided by means of the structural capture parameters adjustment taking into account the elasticity modulus. Ill. 3. Ref. 8.

Key words: tubular belt conveyor, insert, fastener, fastener capture, fastener protrusion.

UDC 666.762.11:691.5].004.12

The investigation of shaped and non-shaped refractories formation on base of high-alumina HCBS. Part 14. The composition and some properties of the composite ceramic concrete in the Al_2O_3 – SiO_2 – SiC – C system

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V., Ostryakov L. V. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 24–32.

The composite ceramic concretes samples of the Al_2O_3 – SiO_2 – SiC – C system were produced by means of the air rammer and their properties were investigated in the article. The refractory ramming mixtures of this composition are widely used in the course of the blast furnace spouts lining. The influence of the burning temperature and of the heat treatment duration (both 50 and 100 hours) in the temperature range between 1300 and 1390 °C on the materials basic characteristics was studied. The considerable sample mass increasing was discovered which was governed by the high temperature oxidation of the silicon carbide which contains in the concrete. The ceramic concretes' oxidation rate evaluation method was proposed. Ill. 9. Ref. 26.

Key words: HCBS, ceramic concrete, bauxite, fused quartz, air rammer, monolithic lining, matrix system.

UDC 666.762:66.046.582]:004.94

Up-to-date methods for the high-temperature systems simulation

Kushnerev I. V., Aksel'rod L. M., Platonov A. A. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 33–41.

At the engineering department of the "Magnezit" Group the software package FactSage™ is successfully used, which enables to perform the thermodynamic equilibrium calculations in the multiple component systems, to build the phase diagrams, to calculate the liquid slags and glasses viscosity and to carry out other calculations. The special soft ware application makes if possible to analyze the early lining's wear, to realize the preliminary refractory material's composition's selection, to choose the slag's modifiers or the slag's adjustment, which are mostly effective from the point of view of both the

metallurgical goals implementation and the refractory consumption reducing. The modeling results are given in the article for the processes taking place in the thermal units used in the ferrous and non-ferrous melts industry. Ill. 14. Ref. 8. Tab. 4.

Key words: thermodynamic modeling, lining, refractory wear, slag corrosion, saturation limit, steel teeming ladle, ferroalloys furnace, converter.

UDC 661.862.22:544.653.23

The availability appraisal of the electrochemical oxidized aluminum for the leucosapphire production

Nalivaiko A. Yu., Lysenko A. P., Pak V. I., Ivanov M. A. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 42–46.

The production engineering is developed to prepare the high-purity Al_2O_3 which is the source raw material for the widely used in the metallurgical processes leucosapphire. The high-pure Al_2O_3 was prepared by means of the aluminum electrochemical oxidizing. The optimum operation parameters are given for the electrochemical process, together with the chemical and phase compositions, grain-size distribution, as well as the shape and size of the obtained Al_2O_3 particles are presented. It was shown how in principle the high-pure Al_2O_3 samples can be used for the leucosapphire crystal growing by means of Verneil method, for the horizontal unidirectional crystallization (HUC) and for the zone refining. Ill. 8. Ref. 17. Tab. 1.

Key words: aluminum oxide, leucosapphire, anodic oxidation, electrolysis.

UDC 666.762.11:620.186

Alumina-bonded corundum refractory material resistant to the high-temperature deformations

Pletnev P. M., Pogrebenkov V. M., Vereshchagin V. I., Tyul'kin D. S. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 47–52.

To provide the high resistance of the refractory structures to the high-temperature deformations in course of the technical ceramics manufacturing by means of the burning at 1650 °C the corundum refractory material was developed which has more than 95 weight % of Al_2O_3 . In the capacity of the ceramic binder the high-temperature calcium hexaaluminate was used which had been prepared by burning of the molded products made out of the thixotropic mixture of the high-melting aggregate that is the electro-cast corundum plus the binders components, and also both the high-alumina cement (HAC) and the finely ground alumina oxide. Ill. 5. Ref. 16. Tab. 4.

Key words: calcium hexaaluminate, electro-cast corundum, thixotropic mixture, aluminous ceramic binder.

UDC 666.3-12(762.1):621.3.036.53

The formation of the fibrous-reinforced composite structure with the ceramic aluminum-silicate matrix

Zubashchenko R. V. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 53–57.

The domestic and the foreign-made heat-insulating products with fibrous-cellular are classified in the article. The formation of the structure and phase composition was shown for the fibrous-cellular composite materials with the ceramic aluminum-silicate matrix. It was proposed to use these materials when manufacturing the linings of the ceramic industry's thermal vessels. Ill. 3. Ref. 17.

Key words: fibrous-cellular composite material, reinforcing finer, heat-insulating products, fibrous materials, refractory materials.

UDC 666.3:620.22]:66.063.5

The investigation of the subsurface layer treatment in course of the carbon-carbon composite liquid-phase impregnation

Kolesnikova A. M., Anikin V. N., Eremin S. A., Balgin Zh. B. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 58–62.

The saturation treatment of the two-dimension reinforced carbon-carbon composite materials (CCCM) was investigated in the article. The goal was to study the impregnation of the porous CCCM by such substances as $MoSi_2$ and $TaSi_2$. The liquid-phase treatment was used, the Si and Mo plates were placed above the CCCM's surface and the temperature was elevated up to 1500 °C. The resulting structure of the samples was studied, the depth of the impregnated layer was defined and the phase analyses allowed to determine the elements distribution in the impregnated layer. Ill. 8. Ref. 12. Tab. 2.

Key words: alumina electrolysis, wetted cathode material (WCM), CCCM, impregnation, molybdenum dicilicide, silicon, silicon carbide.

UDC 621.9(031):666.3

The method of the ceramic work tools using when the cylindrical blankets outside smoothening

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2018. — No 2. — P. 63–68.

The procedure is elaborated how to define the basic regularities taking place in the course of the outside smoothening of the steel 40X cylindrical blankets using the Al_2O_3 -TiC-ceramic tools. On base of the experimental results the method of the ceramic smoother operation was developed which takes into account the ceramics stress-strain behavior in the area of the contact with the billet. Ill. 4. Ref. 18.

Key words: smoothening, Al_2O_3 -TiC-ceramics, surface layer, wear, friction, chunking out, micro-hardness.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The banner features the ISMANAM logo in large white letters on a dark background. Below the logo, it says 'Roma 2-6 July 2018'. Further down, in smaller white text, it reads '25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS'. On the right side of the banner, there is a faint, stylized illustration of a classical building with a large dome. At the bottom right, the website address 'http://ismanam2018.ism.cnr.it/' is displayed in white.