



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

3

МАРТ 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. EWAI (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.	MARTYNIENKO 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 ПИИ № 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@misys.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 20.03.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Коростелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Семин А. Е., Котельников Г. И., Мурзин И. С., Емельянов В. В., Колоколов Е. А., Белоножко С. С. Повышение стойкости футеровки ДСП при использовании ГБЖ в завалке.....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Гладких И. В., Титов А. В. Оценка качества техногенного сырья для футеровки тепловых агрегатов литейно-металлургического производства.....11

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Шлегель И. Ф., Шаевич Г. Я., Макаров С. Г., Либерева Г. Г., Туров М. Г., Челышев В. В. Испытания резательного автомата на Сухоложском огнеупорном заводе.....15

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Часть 1.....17

Хуан Жунь, Цянь Син, Ли Сяодун, Лю Пэншэн, Чжан Цзиньчжу. Взаимодействие шлака с огнеупором при плавке ильменита: термодинамическое моделирование.....28

Вареникова Т. А., Гокова Е. Н., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Евтушенко Е. И. Высокоглиноземистые теплоизоляционные материалы на основе гидравлического вяжущего.....34

Соков В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземопонополистирольных масс. Часть 6. Оптимизация режима работы тарельчатого гранулятора.....38

Кривобородов Ю. Р., Самченко С. В., Кузнецова Т. В. Структурные изменения в огнеупорных бетонах на основе алюминатов кальция.....45

Пундиене И., Пранцкевичене И., Кайрите А. Влияние измельченного различными способами SiC-заполнителя на свойства жаростойкого среднецементного бетона.....50

Апалькова Г. Д. Разрушение графитированных электродов в условиях термического удара.....57

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров М. Ю., Остриков Е. А. Физико-технологические аспекты импульсной лазерной прорезки полостей в керамике. Общая характеристика процесса.....64

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Травицкова А. Н. VIII научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства».....69

Abstracts.....77

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Korostelev A. A., S'emshchikov N. S., Semin A. E., Kotel'nikov G. I., Murzin I. S., Emelianov V. V., Kolokolov E. A., Belonozhko S. S. Electric arc furnace's lining hardening when using the hot-briquetted iron in charge.....3

RAW MATERIALS

Gladkikh I. V., Titov A. V. Quality evaluation of the technogenic raw materials for the foundry and metallurgical thermal unit's lining11

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Shlegel' I. F., Shaevich G. Ya., Makarov S. G., Libereva G. G., Turov M. G., Chelyshev V. V. Cutting automatic machine's test at the Sukholozhsk Refractory Plant15

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ system. Part 1.....17

Huang Run, Qian Xing, Lv Xiaodong, Liu Pengsheng, Zhang Jinzhu. Slag-refractory interactions during ilmenite smelting: thermodynamic simulation and experimental data....28

Varenikova T. A., Gokova E. N., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I. High-alumina heat-insulating materials on base of hydraulic binding agent34

Sokov V. N. Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 6. Operation optimization for the rotary table pelletizer's.....38

Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V., Kuznetsova T. V. Structure changes in the refractory calcium-aluminate concretes.....45

Pundiene I., Prantskevichene I., Kairite A. The influence of the silicon carbide aggregate crumbled up by means of different methods on the heat-resistant middle-cement castable's properties.....50

Apal'kova G. D. Graphitized electrodes destruction under the thermal shock condition.....57

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov M. Yu., Ostrikov E. A. Physical and technological aspects of the pulsed laser slotting to generate cavities in ceramics. General description of the process.....64

INFORMATION

Travitskova A. N. VIII Research and practice conference «Essential issues of the refractory engineering».....69

Abstracts.....77

А. А. Коростелёв^{1,2} (✉), к. т. н. Н. С. Съёмщиков¹, д. т. н. А. Е. Сёмин²,
к. т. н. Г. И. Котельников², И. С. Мурзин³, В. В. Емельянов³,
Е. А. Колоколов³, С. С. Белоножко³

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

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

³ ПАО «Таганрогский металлургический завод», г. Таганрог, Россия

УДК 669.187.2:621.365.2.036.538

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ ДСП ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГБЖ В ЗАВАЛКЕ

В настоящей статье приведен анализ влияния добавки горячебрикетированного железа (ГБЖ) на изменение основных технологических показателей плавки, стойкость рабочего слоя футеровки ДСП-150, расходы огнеупорных материалов для ее обслуживания в условиях ЭСПЦ ПАО «ТАГМЕТ». Рассмотрены разные схемы порционной загрузки ГБЖ в печь и определен оптимальный вариант. Приведен анализ изменения состава шлака при использовании ГБЖ. Предложены рекомендации по обслуживанию футеровки печи в условиях использования добавки ГБЖ на примере ДСП-150, работающей на твердой завалке, для повышения ее стойкости. Показан экономический эффект от внедрения предложенных рекомендаций.

Ключевые слова: горячебрикетированное железо (ГБЖ), дуговая сталеплавильная печь (ДСП), стойкость футеровки, шлаковый режим, технологические показатели плавки, вспенивание шлака, периклазоуглеродистые (ПУ) изделия, магnezиальные массы.

ВВЕДЕНИЕ

Стойкость футеровки дуговой сталеплавильной печи (ДСП) зависит от ряда факторов: энерготехнологического режима плавки, химического состава шлака и его температуры, качества обслуживания футеровки печи, применяемых материалов и пр. В настоящее время на металлургических предприятиях России активно применяется порционная добавка горячебрикетированного железа (ГБЖ) в металлошихту при выплавке стали в ДСП, работающей на твердой завалке, что отражается на стойкости футеровки. Отмечено снижение стойкости периклазоуглеродистой (ПУ) футеровки печи на 30–70 % (при увеличении доли ГБЖ в шихте до 35 %) относительно стойкости футеровки печи при работе на 100 %-ном ломе.

ГБЖ относится к одному из видов металлизированного сырья и является перспективным материалом для получения электростали с высокой степенью чистоты. Учитывая растущий недостаток качественного лома, использование такого сырья в металлошихте позволяет регулировать уровень остаточных примесей в получаемом полупродукте. Следует отметить, что экономически привлекательно использование этого

сырья при замене им дорогостоящего вида лома в металлошихте. Известный однородный химический состав ГБЖ со стабильными свойствами позволяет снизить вероятность непопадания в заданный химический состав полупродукта при его производстве. Особенности использования металлизированного сырья в металлошихте и его влияние на показатели электроплавки описаны в публикациях [1–7].

Преимущества использования ГБЖ хорошо известны, но недостаточно освещаются в литературе отрицательные моменты его влияния на стойкость футеровки; отсутствуют стандартные приемы работы с таким сырьем. Отмечены противоречивые мнения о влиянии ГБЖ на технологические показатели электроплавки — расход энергоносителей, шлакообразующих добавок, стойкость футеровки и другие показатели. Все это зависит от ряда факторов: конструкции ДСП, энерготехнологических режимов, характеристик ГБЖ, способа загрузки ГБЖ в печь и пр. Это требует более подробного изучения особенностей применения перспективного материала — ГБЖ в металлошихте дуговых электропечей, работающих на твердой завалке. Из-за присутствия оксидов железа и пустой породы, содержащихся в ГБЖ, необходимо учитывать его влияние на технологические показатели плавки и стойкость футеровки ДСП.

При выплавке стали в ДСП важно учитывать текущее состояние рабочего слоя футеровки и



А. А. Коростелёв
E-mail: koral-00@mail.ru

поддерживать его в надлежащем виде в течение всей кампании печи. Одними из основных мероприятий по уходу за футеровкой печи являются торкретирование, заправка подины и откосов, поддержание характеристик шлака на требуемом уровне. Неудовлетворительное состояние футеровки может привести к снижению срока ее службы или аварийному проникновению металла через металлический кожух, что в конечном итоге приведет к увеличению простоя печи, трудовым затратам при замене футеровки и снизит общую производительность ДСП. Для поддержания высокой стойкости футеровки осуществляются различные мероприятия:

- применение технологии насыщения шлака оксидом магния, поддержание высокой основности шлака и его вспенивание [8–10]. Вспененный шлак экранирует излучение электрической дуги и не только способствует более полному усвоению электрической энергии металлом, но и предохраняет футеровку печи [11–13];

- усиление футеровки в локальных зонах кладки, подверженных наибольшему износу (зоны электродов, газокислородных фурм), при использовании более качественного огнеупора либо увеличении его толщины;

- своевременное проведение горячего ремонта магнезиальной футеровки с использованием высококачественных заправочных материалов, торкрет-масс и профессионального оборудования, применяя квалифицированный комплексный подход [14, 15].

За последнее время при активном использовании ГБЖ в ДСП отмечено снижение стойкости ПУ-футеровки печи на 30–70 % (при доле ГБЖ в

шихте до 35 %) относительно стойкости футеровки печи при работе на 100 %-ном ломе.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавки ГБЖ в металлошихту на технологические показатели плавки, расход огнеупорных материалов и стойкость футеровки ДСП, работающей на твердой завалке, и разработка рекомендаций по повышению стойкости футеровки ДСП-150 в условиях ПАО «ТАГМЕТ» (ТАГМЕТ).

ОПИСАНИЕ ДСП И ПРИМЕНЯЕМОГО СЫРЬЯ

Электропечь имеет следующие характеристики: мощность трансформатора 110 МВ·А, номинальная масса выпуска плавки 135 т («болото» ~ 15 т), длительность пребывания металла под током 49 мин. Печь оборудована пятью газокислородными модулями, четырьмя инжекторами для вдувания науглероживателя, тремя инжекторами для дожигания СО в рабочем пространстве печи. В печи производят следующие марки стали: средне- и низкоуглеродистые, низколегированные, среднелегированные, стали повышенной обрабатываемости. Схема ДСП-150 ТАГМЕТ показана на рис. 1.

Кожух печи с внутренней стороны обкладывают двумя слоями футеровки — арматурным и рабочим. Рабочий слой футеровки выполнен ПУ-огнеупором компании CORWINTEC толщиной 400–450 мм. В зонах повышенного износа используют ПУ-огнеупор, изготовленный из сырья повышенного качества и имеющий увеличенную толщину. Для создания ванны печи используют магнезиальную набивную массу. Футеровка печи показана на рис. 2. Рекомендованные характеристики полупродукта на выпуске из ДСП: температура металла 1640–1660 °С, содержание углерода в стали 0,07–0,10 %, содержание кислорода 500–700 ppm; содержание фосфора в полу-

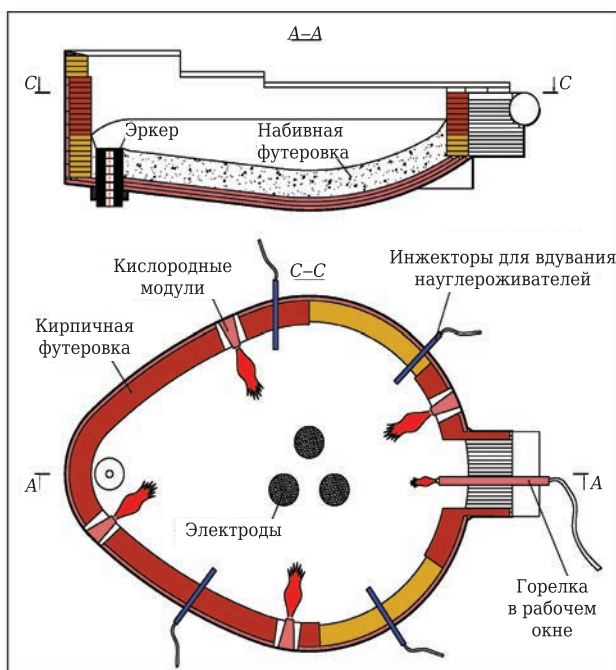


Рис. 1. Схема ДСП-150 ТАГМЕТ



Рис. 2. Футеровка ДСП-150 после монтажа рабочего слоя стен (вид изнутри) и установки водоохлаждаемых панелей

продукте обеспечивают технологическим процессом на уровне 0,005–0,008 %.

ГБЖ представляет собой брикеты, полученные методом прямого восстановления из предварительно окомкованной железной руды, а затем спрессованные под давлением. Размеры брикета 110×50×30 мм, плотность 5 г/см³. Содержание металлического железа в ГБЖ составляет 84,5 %, железа общего 90,6 %, углерода 1,04 %, SiO₂ 4,3 %. ГБЖ загружали при помощи коробов в первую завалочную бадью послойно совместно с ломом. Общее количество металлошихты в завалке (первая бадья) около 90 т. Максимальное количество ГБЖ на плавку 51 т (36 % всей металлошихты). Общую долю ГБЖ на плавку определяли в зависимости от требуемого содержания меди в полупродукте.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ГБЖ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПЛАВКИ

При анализе плавов с использованием ГБЖ, произведенных в 2015 г. в ЭСПЦ ТАГМЕТ, было отмечено повышение основных удельных технологических показателей. Для проведения сравнительного анализа использовали два отчетных периода:

– 360 плавов из металлошихты, состоящей из 100 % металлического лома, при выплавке стали в 2014 г.;

– 345 плавов в феврале 2015 г. Из них 165 плавов с использованием ГБЖ и 180 плавов с использованием 100 % лома.

За период работы с использованием ГБЖ в металлошихте отмечены значительное снижение стойкости ПУ-футеровки печи и увеличение расхода огнеупорных материалов на обслуживание футеровки. Из табл. 1 видно, что с добавкой ГБЖ в металлошихту стойкость рабочего слоя футеровки ДСП снижается на 50,2 %, а удельный расход огнеупорных материалов повышается на 16–30 %. На повышенный износ рабочего слоя футеровки печи влияет состав шлака, основ-

ность которого снижается при увеличении доли ГБЖ в шихте. Это обусловлено присутствием значительного количества SiO₂ (4,3 %), входящего в состав ГБЖ. Необходимость повышения основности шлака влечет за собой увеличение расхода извести и MgO-содержащего флюса, что и отмечено при анализе данных плавов.

На повышенный износ футеровки при использовании ГБЖ влияет также повышенная тепловая нагрузка, обусловленная увеличением удельного расхода основных энергоресурсов: электроэнергии (на 20,2 %), кислорода (на 2,5 %), углеродсодержащего материала (на 39 %) и антрацита (на 10,4 %). Это связано с присутствием в ГБЖ оксидов железа (~7,5 %), а также пустой породы, которые повышают расход энергоносителей, так как на восстановление железа из оксида требуются дополнительные энергозатраты, а также повышаются тепловые и химические нагрузки на футеровку. На рис. 3 показана стойкость ПУ-футеровки ДСП на разных кампаниях в 2014–2015 гг. при выплавке стали с использованием 100 % лома и ГБЖ в завалке.

После проведения анализа влияния добавки ГБЖ на стойкость ПУ-футеровки была предложена схема оценки ее гарантированной стойкости (табл. 2) в зависимости от доли ГБЖ в завалке,

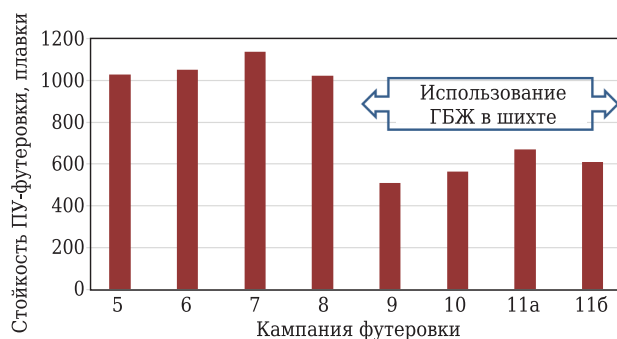


Рис. 3. Стойкость ПУ-футеровки печи при использовании разного сырья

Таблица 1. Изменение средних удельных технологических показателей электроплавки при использовании ГБЖ в шихте

Показатель	Работа ДСП на 100 % ломе	Работа ДСП с добавкой ГБЖ	Отклонение, %
Анализируемый период	2014 г.	Февраль 2015 г.	–
Количество плавов за анализируемый период	360	345 (из них с ГБЖ 165 плавов)	–
Среднее количество ГБЖ в завалке, %	0	11,2 (макс. за плавку 36 %, или 51 т)	–
Стойкость ПУ-футеровки ДСП (кампания футеровки, попавшая в анализируемый период), плавки	1021 (кампания № 8)	508 (кампания № 9)	–50,2
Расход подварочной (заправочной) массы, кг/т	1,44	1,68	16,7
Расход торкрет-массы, кг/т	1,0	1,3	30,0
Расход MgO-содержащего флюса, кг/т	6,5	9,1	40,0
Общий расход извести, кг/т	56,0	75,5	34,8
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	425,5	511,5	20,2
Расход кислорода, м ³ /т	39,9	40,9	2,5
Расход углеродсодержащего материала, кг/т	7,7	10,7	39,0
Расход антрацита, кг/т	11,5	12,7	10,4

Таблица 2. Гарантированная стойкость ПУ-футеровки ДСП в зависимости от доли ГБЖ в шихте и других параметров

Стойкость футеровки стен, плавки	Количество ГБЖ в завалке	Основность шлака	Расход			
			извести, кг/плавку	MgO-содержащего флюса, кг/плавку	торкрет-массы, кг/т стали	подварочной массы, кг/т стали
> 1500	Не допускается	> 2,2	> 6500	> 1000 (до	> 1,18	> 1,33
> 1000	< 20 т	> 2,1	> 6500	рекомендуемого	> 1,18	> 1,33
> 500	20 т < ГБЖ < 45 т (< 40 % плавов), ГБЖ < 20 т (остальное)	> 1,95	> 7000	состава шлака)	> 2,45	> 1,65

основности шлака и расхода шлакообразующих и огнеупорных материалов для обслуживания футеровки.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ШЛАКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В ШИХТЕ ГБЖ

Взаимодействие шлаков с огнеупорами определяется химическим составом шлаков, их строением, вязкостью, температурой и поверхностным натяжением. Химическую природу шлаков характеризует их основность (CaO/SiO_2). При $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 2,5$ агрессивность шлака повышена [16], что отражается на стойкости футеровки. Для повышения срока службы огнеупора в него добавляют графит (до 15 %), который обладает низкой смачиваемостью шлаком и препятствует проникновению жидкой шлаковой фазы в огнеупор [17–19]. Смачивание огнеупора определяется в основном химическим составом шлаков и огнеупоров, а также температурой шлака.

Важно отметить роль такого технологического решения, как использование пенистых шлаков при выплавке стали. Формирование вспененного шлака в процессе выплавки стали в ДСП путем совместной продувки ванны кислородом и порошкообразным углеродом является одним из эффективных способов нагрева жидкого металла в печи. Наряду с основной функцией — удаления вредных примесей из расплавленного металла — вспененный шлак экранирует излучение элек-

трической дуги и не только способствует более полному усвоению электрической энергии металлом, но и предохраняет футеровку печи.

Чтобы шлак хорошо пенился и обладал низким агрессивным воздействием на футеровку ДСП, он должен иметь определенные физико-химические характеристики. По данным [10, 13, 15], рекомендуемое оптимальное содержание MgO в печном шлаке должно составлять 8–12 %, основность шлака должна находиться на уровне 2–3 в зависимости от периода плавки и температуры расплава. Поэтому целесообразно провести анализ изменения состава шлака при повышении содержания добавки ГБЖ в ДСП. Для этого произвольно был отобран массив из 107 плавов с использованием разного количества добавки ГБЖ. Плавки были сгруппированы по интервалам с разным содержанием ГБЖ в шихте. Усредненные данные по химическому составу шлака и его основность в зависимости от доли ГБЖ в шихте показаны на рис. 4. Видно, что характеристики анализируемых печных шлаков при использовании ГБЖ отличаются от рекомендуемых выше, что отрицательно воздействует на футеровку ДСП и требует корректировки шлакового режима и расхода материалов на обслуживание печи. При добавке ГБЖ в металлошихту (> 10 %) увеличивается содержание FeO в шлаке от 26 до 33 %. Наблюдается снижение основности шлака при добавке ГБЖ от 2,2 до 1,8. Пониженная основность и повышенная окисленность шлака негативно влияют на ПУ-футеровку печи. В период использования ГБЖ при визуальном осмотре футеровки печи во время эксплуатации отмечено ее неудовлетворительное состояние (оголение кирпичной кладки стен), вызванное воздействием шлака.

ВЫПЛАВКА СТАЛИ В ДСП С ПОВЫШЕННОЙ ДОЛЕЙ ГБЖ В ШИХТЕ (> 20 %)

Максимальное количество отдаваемого ГБЖ в завалку за анализируемый период составило 51 т, или 36 % от массы металлошихты. В процессе выплавки полупродукта в ДСП-150 при повышении доли ГБЖ в завалке (> 25 %) были зафиксированы следующие проблемы.

1. Загрузка металлического лома в нижнюю часть ванны ДСП и ГБЖ в верхнюю часть (рис.

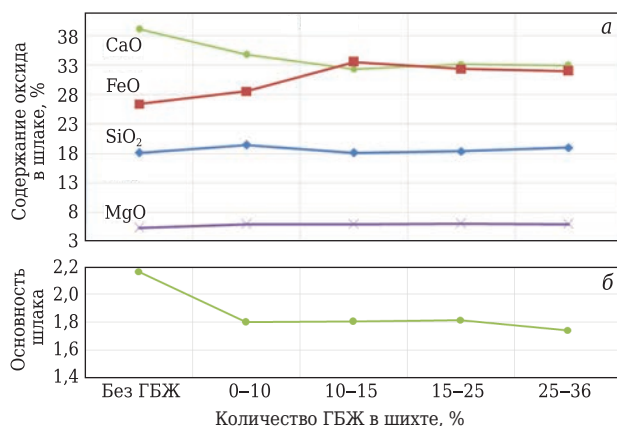


Рис. 4. Содержание оксида в шлаке (а) и его основность (б) при использовании разного количества ГБЖ в завалке (анализ по 107 плавкам)

5, а). При таком способе загрузки металлошихты над поверхностью зеркала металла формируются крупные кластеры, состоящие из спекшегося ГБЖ, которые привариваются к футеровке стен и водоохлаждаемым панелям печи, образуя на них крупные настывы. После выпуска плавки из печи такие настывы под воздействием собственного веса могут обрушиться в ванну печи, увлекая за собой и разрушая кирпичную кладку стен, что может привести к аварийной ситуации.

2. Загрузка ГБЖ в нижнюю часть ванны ДСП и металлического лома в верхнюю (рис. 5, б). При таком способе загрузки на подине печи образуются наросты, состоящие из спекшегося ГБЖ. От плавки к плавке зарастание подины печи увеличивается, что уменьшает объем жидкой ванны. Длительность плавки не позволяет расплавить сформировавшиеся наросты, образование которых вызвано содержанием оксидов железа в ГБЖ.

3. Загрузка ГБЖ и металлического лома послойно. Учитывая возникающие проблемы при загрузке металлошихты в ДСП по первому и второму вариантам, оптимальным способом загрузки оказался вариант послойной отдачи сырья (рис. 5, в). ГБЖ загружали в первую завалочную бадью послойно совместно с ломом согласно следующей схеме: лом категории 15А, 16А (стружка) 10–15 т; ГБЖ 20 т; лом категории 3АН, 3АЭ 10–20 т; ГБЖ 15–20 т; лом категории 3АН, 3АЭ 10–20 т; ГБЖ 0–10 т; лом категории 3АН, 3АЭ 0–10 т. Такой способ загрузки позволяет снизить количество формирующихся тугоплавких кластеров, состоящих из ГБЖ.

Тем не менее даже при таком способе загрузки шихты при доле ГБЖ более 20 % возможно

образование крупных настывов на стенах печи, преимущественно состоящих из ГБЖ (рис. 6). Образовавшиеся настывы прочно привариваются к водоохлаждаемым панелям печи выше уровня шлакового пояса, что обусловлено разницей температур между ними. Отсутствие достаточного количества тепла в локальных зонах ДСП не позволяет расплавить настывы. Даже увеличение длительности плавки не обеспечивает расплавления образовавшихся настывов и способствует повышенному износу ПУ-огнеупоров в шлаковом поясе. С другой стороны, открывается возможность использования ГБЖ в качестве материала, который образует защитный гарнисаж на рабочем слое футеровки и снижает его износ.

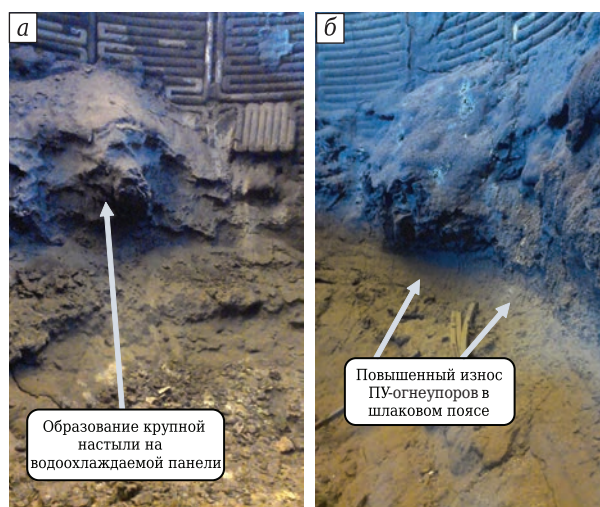


Рис. 6. Состояние футеровки ДСП после окончания кампании (661 плавка)

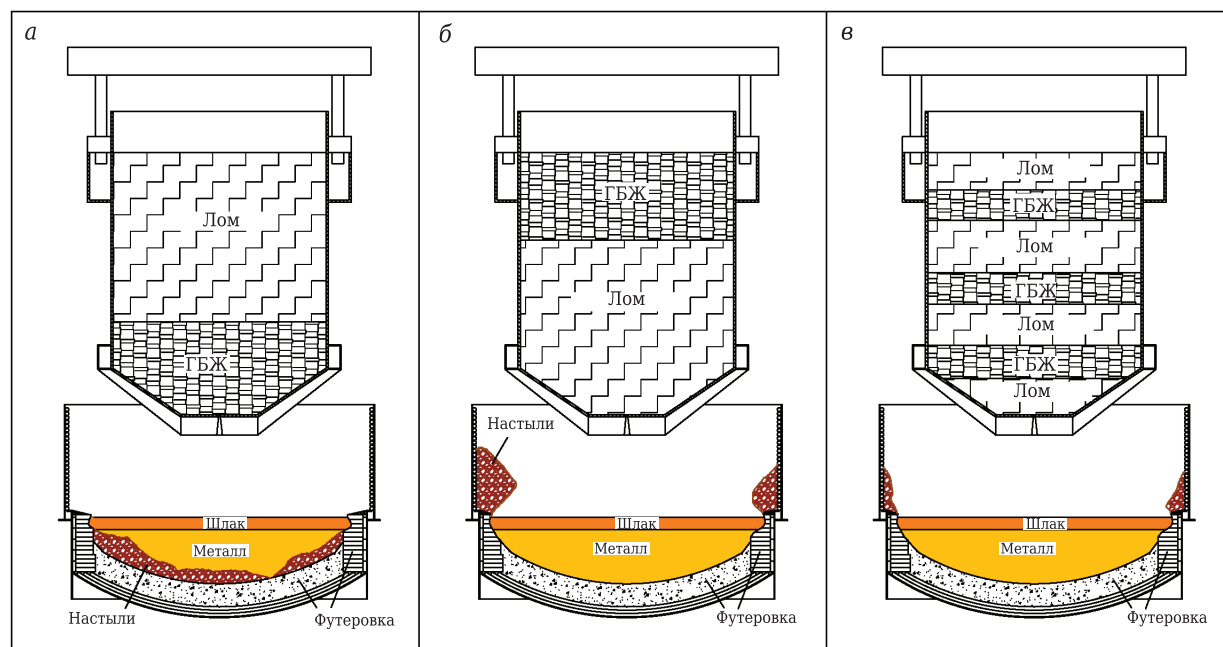


Рис. 5. Способы загрузки ГБЖ и металлического лома в ДСП-150

На рис. 7 показано состояние футеровки печи после кампании 610 плавов. Видно, что на ПУ-футеровке стен печи присутствует значительный слой гарнисажа, который может служить защитным слоем. Образовавшийся гарнисажный слой состоит из шлака и нерасплавившихся компонентов шихты, преимущественно из ГБЖ.



Рис. 7. Состояние футеровки ДСП после окончания кампании (610 плавов)

РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ПОВЫШЕНИЮ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ ДСП-150 ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГБЖ В ЗАВАЛКЕ В УСЛОВИЯХ ЭСПЦ ТАГМЕТ

Учитывая химический состав ГБЖ, а также возникающие проблемы, связанные с его использованием, были разработаны рекомендации по обслуживанию футеровки ДСП-150 для поддержания ее стойкости более 1000 плавов.

1. **Загрузка ГБЖ в печь.** Учитывая присутствие в ГБЖ оксидов железа, для расплавления такого сырья требуется больше энергетических затрат по сравнению с расплавлением чистого скрапа. На стенах печи возможны образования больших настывей, состоящих из шихты, содержащей ГБЖ, что связано с отсутствием в этой зоне достаточного количества тепла для их расплавления. Причинами этого могут быть загрузка в печь повышенного количества ГБЖ и образование тугоплавких кластеров, которые привариваются к стенам печи. В то же время в горячих зонах печи (зоны электродов, зоны кислородной фурмы) можно наблюдать повышенный износ футеровки в шлаковом поясе.

В связи с этим целесообразно рассмотреть возможность распределения металлошихты в завалочной бадье таким образом, чтобы завалка более энергоемкой шихты (ГБЖ) осуществлялась в наиболее горячие зоны ДСП с образованием слоя гарнисажа в зонах повышенного износа футеровки. Рекомендуется рассмотреть возможность непрерывной подачи ГБЖ в печь, которая позволит улучшить энерготехнологические показатели плавки и обеспечить стабильное поддержание пенистого шлака. В текущих условиях оптимальным вариантом является послойный способ загрузки разнородной шихты в ДСП-150.

Не рекомендуется отдача металлошихты с долей ГБЖ в завалке 20–25 %.

2. **Отдача извести.** С одной стороны, чистота ГБЖ по содержанию серы и фосфора по сравнению с ломом позволяет вести процесс дефосфорации в печи без повышения расхода извести, с другой — присутствие SiO_2 в ГБЖ снижает основность шлака, что отрицательно влияет на износ рабочего слоя футеровки. Поэтому рекомендуется поддерживать основность шлака в печи в среднем на уровне не менее 2,0. В связи с этим расчет расхода извести на 1 т производимой стали в зависимости от количества добавки ГБЖ в шихту рекомендуется производить по формуле, которая складывается из удельного расхода извести при работе на ломе и на ГБЖ:

$$Q_{\text{изв}} = A \cdot (1 - X/100) + 2 \cdot y/100/0,9 \cdot 1000 \cdot X/100 = (2 \cdot y/9 - A/100) \cdot X + A,$$

где $Q_{\text{изв}}$ — общий расход извести на 1 т стали, кг; A — расход извести на 1 т стали при использовании 100 % лома, кг; X — доля ГБЖ в шихте, %; y — содержание SiO_2 в ГБЖ, мас. %; $2 \cdot y/100/0,9 \cdot 1000$ — расход извести, кг, на 1 т стали при содержании CaO в извести 90 % и основности шлака 2.

Например, при содержании SiO_2 в ГБЖ 4,3 % и расходе извести при работе на 100 % ломе 47 кг/т расход извести с учетом добавки 15 % ГБЖ должен составлять 54,3 кг/т. Формула не учитывает приход CaO из других добавляемых флюсовых материалов.

Для получения оптимальных технологических показателей рекомендуется использовать свежееобожженную известь I сорта. Куски извести должны обладать достаточной прочностью, чтобы избежать их рассыпания при подаче в печь по конвейерной ленте и исключить вынос мелкой фракции в систему отвода отходящих газов.

3. **Отдача MgO -содержащего флюса в ДСП** осуществляется для создания шлака, насыщенного MgO для снижения его агрессивности по отношению к основной футеровке. В качестве магнийсодержащей флюсовой добавки могут использоваться магнезиально-известковый флюс или брикеты, доломитизированная известь, бой ПУ-огнеупоров и другие материалы, содержащие MgO . Отдача этих материалов должна осуществляться таким образом, чтобы обеспечить содержание MgO в шлаке на уровне 8–10 % на протяжении всей плавки.

4. **Подварка (заправка) откосов ДСП и торкретирование.** Важно отметить, что стойкость кампании футеровки, а именно стойкость ПУ-футеровки печи, зависит в первую очередь от состояния откосов и подины печи, которые и являются основным рабочим слоем, на котором происходит плавка. В процессе эксплуатации печи необходимо постоянно контролировать уровень откосов и своевременно их подваривать (заправ-

лять). Заправка подины и откосов в процессе кампании печи должна осуществляться высокомагнезальными массами с хорошими адгезионными свойствами. Помимо качественных связующих рекомендуемое содержание MgO в подварочных массах должно быть не менее 80 %, CaO на уровне 12–16 %. Отмечено, что при использовании подварочных масс с более низким содержанием MgO их расход значительно увеличивается. Это связано с растворением масс в жидкой ванне, о чем косвенно свидетельствует повышение содержания MgO в шлаке. После заправки откосов печи необходимо произвести выдержку печи (5–7 мин) перед завалкой, чтобы обеспечить гарантированное спекание заправочного материала.

В процессе эксплуатации печи необходимо своевременно торкретировать зоны повышенного локального износа рабочего слоя футеровки. По возможности не допускать оголения поверхности футеровки и поддерживать на ней защитный слой гарнисажа. Стойкость торкрет-слоя на футеровке должна составлять 3–5 плавов. Рекомендуемое содержание MgO в торкрет-массе не менее 85 %, SiO_2 не более 7 %.

Учитывая возрастающие тепловые нагрузки на футеровку ДСП при использовании ГБЖ рекомендуется поддерживать удельный расход заправочной и торкрет-массы на обслуживание футеровки в зависимости от доли ГБЖ на уровне: $Q_{\text{мас}} = A \cdot (1 + X / 100)$, где $Q_{\text{мас}}$ — расход подварочной массы на 1 т стали, кг; A — расход массы на 1 т стали при использовании 100 % лома, кг; X — доля ГБЖ в шихте, %.

5. **Вспенивание шлака в течение плавки** позволяет защитить рабочий слой футеровки, образуя на нем слой гарнисажа, и обеспечить экранирование дуги, что положительно отражается на технико-экономических показателях плавки. Важно обеспечить такой химический состав шлака, чтобы он не только хорошо пенился при вдувании углерода, но и был совместим с магnezальными огнеупорами. По опыту работ, проведенных при выплавке стали в ДСП на разных металлургических предприятиях, отмечено, что оптимальные показатели шлака, который обладает низким агрессивным воздействием на футеровку и обеспечивает формирование устойчивой шлаковой пены, следующие: MgO 8–10 %, основность 2,2–2,5 при содержании FeO 15–25 % [10, 13, 15].

6. **Работа газокислородных фурм.** Рациональное распределение подачи кислорода через газокислородные фурмы позволяет обеспечить равномерный износ рабочего слоя футеровки печи по всему периметру. Рекомендуется проводить мероприятия по оценке воздействия работы фурм на локальный износ рабочего слоя футеровки и при необходимости перераспределять подачу кислорода в фурмы (увеличивать / уменьшать давление) либо изменять угол наклона для снижения воздействия на рабочий слой футеровки.

Выполнение предложенных рекомендаций позволит повысить текущую стойкость ПУ-футеровки печи до уровня более 1000 плавов.

ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДЛОЖЕННЫХ РЕКОМЕНДАЦИЙ

Для оценки экономической эффективности предложенных рекомендаций был проведен анализ затрат на огнеупоры и вспомогательные материалы при использовании ГБЖ в завалке для фактического режима работы ДСП (апрель – май 2015 г.) и рекомендуемого. Результаты показаны на рис. 8. Стойкость футеровки ДСП за анализируемый период составила 670 плавов при средней доле ГБЖ в завалке 19 %. Прогнозируемая стойкость футеровки с учетом рекомендаций должна составить не менее 1000 плавов при доле ГБЖ в завалке 20 % и не менее 1200 плавов при работе на металлическом ломе. Данные стойкости были приняты для расчета затрат на огнеупоры и материалы (с учетом полученных стойкостей на других кампаниях ДСП). В расчет затрат включены затраты на ПУ-огнеупор для стен печи, набивную магnezальную массу, расход извести, MgO -флюса, массу для подварки откосов и торкретирования стен печи. Затраты на эти материалы рассчитывали с учетом их стоимости на период эксплуатации печи в долларах США.

Из рис. 8 видно, что предложенные рекомендации по уходу за футеровкой печи позволят снизить экономические затраты на огнеупорные и вспомогательные материалы по сравнению с фактическими режимами обслуживания печи за анализируемый период. Экономический эффект от использования предложенных рекомендаций достигается за счет рационального режима обслуживания печи и поддержания состава шлака, более благоприятного для футеровки ДСП, что повышает ее стойкость. Следует отметить, что в представленные затраты не включены трудозатраты на промежуточный ремонт ДСП и простой оборудования, количество которых снижается при увеличении стойкости футеровки.

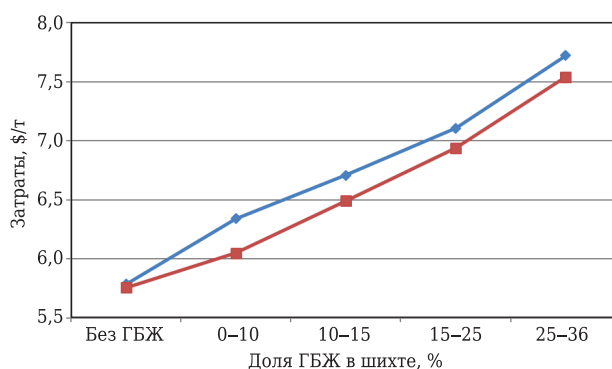


Рис. 8. Затраты на огнеупоры и вспомогательные материалы при разных режимах обслуживания печи: ◆ — фактические данные; ■ — данные, полученные при рекомендуемом режиме

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены анализ влияния добавки ГБЖ в завалке на стойкость ПУ-футеровки ДСП-150, расход магнезиальных масс на обслуживание печи и другие технологические показатели плавки при выплавке стали в ДСП, работающей на твердой завалке в условиях ПАО «ТАГМЕТ». Отмечено значительное снижение стойкости футеровки печи при использовании добавки ГБЖ.

Рассмотрены разные схемы порционной загрузки ГБЖ в печь. Оптимальным вариантом загрузки ГБЖ является послойная загрузка ГБЖ с металлическим ломом. Такая схема позволяет исключить образование крупных кластеров, состоящих из ГБЖ, которое может спекаться,

образуя крупные тугоплавкие глыбы и настывы. Загрузка металлошихты с долей ГБЖ 20–25 % затрудняет процесс выплавки стали, приводит к локальному перегреву ПУ-футеровки и способствует образованию крупных настывов на водоохлаждаемых панелях ДСП.

Проведен анализ изменения состава шлака при использовании ГБЖ. Разработаны предложения по совершенствованию отдачи шлакообразующих добавок и материалов для обслуживания ДСП-150 в условиях использования ГБЖ для повышения стойкости футеровки. Показан экономический эффект от внедрения предложенных рекомендаций.

Библиографический список

1. **Grobler, F. R.** The increasing role of direct reduced iron in global steelmaking / *F. R. Grobler, C. A. Minnitt* // South African Institute of Mining and Metallurgy Journal. — 1999. — № 3. — Р. 111–116.
2. **Трахимович, В. И.** Использование железа прямого восстановления при выплавке стали / *В. И. Трахимович, А. Г. Шалимов*. — М.: Металлургия, 1982. — 248 с.
3. **Elkader, M. A.** Effect of direct reduced iron proportion in metallic charge on technological parameters of EAF steelmaking process / *M. A. Elkader, A. Fathy, M. Eissa, S. Shama* // *ISIJ Int.* — 2016. — Vol. 5, № 2. — Р. 2016–2024.
4. **Хассан, А. И.** Анализ технологии выплавки стали с использованием в шихте металлизированных окатышей и НВІ железа с повышенным содержанием фосфора / *А. И. Хассан, Г. И. Котельников, А. Е. Семин, Г. Мегахед* // Черные металлы. — 2015. — № 5. — С. 64–69.
5. **Тимофеев, Е. С.** Совершенствование энерготехнологического режима выплавки стали в ДСП-150 при использовании горячебрикетированного железа в завалке с целью повышения эффективности производства: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2007. — 147 с.
6. **Люкхоф, Я.** Использование различных видов металлошихты в электрошлаковом производстве / *Я. Люкхоф, Й. Апфель, Й. Буттлер* // Черные металлы. — 2017. — № 10. — С. 28–33.
7. **Коростелев, А. А.** Анализ влияния добавки горячебрикетированного железа в завалке на технологические показатели плавки в электропечи / *А. А. Коростелев, Г. И. Котельников, А. Е. Семин* [и др.] // Черные металлы. — 2017. — № 10. — С. 33–40.
8. **Бондаренко, И. А.** Повышение стойкости футеровки тепловых агрегатов при использовании обожженного магнезиально-известкового флюса в условиях ОАО БМЗ / *И. А. Бондаренко, А. К. Турыгин, А. Л. Артамошин* [и др.] // Литье и металлургия. — 2013. — № 2. — С. 78–81.
9. **Кожухов, А. А.** Исследование условий и факторов образования вспененных шлаков в дуговой сталеплавильной печи / *А. А. Кожухов, А. Е. Семин, Г. И. Котельников* // Сб. тр. 13-го конгресса сталеплавателей. — 2014. — С. 93–98.
10. **Бабенко, А. А.** Химический и фазовый состав магнезиальных шлаков, формируемых в ДСП, и их роль в эффективности вспенивания шлака / *А. А. Бабенко, М. В. Ушаков, А. В. Мурзин* [и др.] // Сб. тр. 13-го конгресса сталеплавателей. — 2014. — С. 159–163.
11. **Sanchez, J. L. G.** Effect of foamy slag height on hot spots formation inside the electric arc furnace Based on a radiation model / *J. L. G. Sanchez, A. N. Conejo, M. A. Ramirez-Argaez* // *ISIJ Int.* — 2012. — Vol. 52, № 5. — Р. 804–813.
12. **Некрасов, И. В.** Обзор исследований по шлаковому режиму электропечей / *И. В. Некрасов, О. Ю. Шешуков, А. А. Метелкин* [и др.] // Сталь. — 2016. — № 6. — С. 28–35.
13. **Кожухов, А. А.** Развитие научных основ вспенивания сталеплавильных шлаков с целью повышения энерготехнологических показателей производства стали в дуговых сталеплавильных печах: дис. докт. техн. наук. — М., 2016. — 335 с.
14. **Зуев, М. В.** Комплекс технологических и технических решений снижения энерго- и материалоемкости процесса выплавки стального полупродукта в современных ДСП / *М. В. Зуев, А. А. Бабенко, С. П. Бурмасов* [и др.] // Сб. тр. 13-го конгресса сталеплавателей. — 2014. — С. 54–58.
15. **Красильников, В. О.** Передовые технологии эксплуатации футеровки электрошлаковильной печи на примере ДСП-135 ОАО «Северский трубный завод» / *В. О. Красильников, Л. В. Зубаков, М. В. Ушаков* [и др.] // Сталь. — 2014. — № 6. — С. 31–34.
16. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин*. — М.: Интермет Инжиниринг, 2007. — С. 256–275.
17. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры / *Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов*. — М.: Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
18. **Стариков, В. С.** Огнеупоры и футеровки в ковшевой металлургии / *В. С. Стариков, М. В. Темлянец, В. В. Стариков*. — М.: МИСиС, 2003.
19. **Кащеев, И. Д.** Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев*. — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с. ■

Получено 11.12.17

© А. А. Коростелёв, Н. С. Съёмщиков, А. Е. Семин, Г. И. Котельников, И. С. Мурзин, В. В. Емельянов, Е. А. Колоколов, С. С. Белоножко, 2018 г.

К. т. н. **И. В. Гладких** (✉), **А. В. Титов**

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева», г. Нижний Новгород, Россия

УДК 669.054.8.001.5

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ ЛИТЕЙНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Отмечена важность эффективного использования промышленных отходов в качестве техногенного сырья для изготовления огнеупорных материалов. Предложена поэтапная методология оценки качества техногенного сырья для футеровки тепловых агрегатов.

Ключевые слова: техногенное сырье, оценка качества, радиационная безопасность (РБ), удельная эффективная активность естественных радионуклидов $A_{эфф}$, футеровка тепловых агрегатов.

В результате производственной деятельности человечество крайне неэффективно использует природные ресурсы. Из добываемых ресурсов всего лишь 1–5 % их массы преобразуется в продукт для потребления, а остальное количество превращается в отходы. Затраты энергии на производство большинства изделий и материалов в несколько раз превосходят ее теоретический расход, например на производство стали — почти в 4 раза. Одновременно с этим при современных масштабах производства отходы являются главной причиной нарушения экологического равновесия на Земле.

Одним из путей снижения материало- и энергоемкости продукции, уменьшения негативного воздействия на окружающую среду, восстановления баланса между природой и обществом является повышение уровня использования отходов в качестве техногенного сырья. К перспективным направлениям вовлечения отходов в переработку относится применение их в качестве сырьевых компонентов для изготовления огнеупорных материалов для футеровки тепловых агрегатов литейно-металлургического производства. Это обусловлено массовым потреблением огнеупоров в металлургии, на долю которой приходится 60–75 % всех огнеупорных материалов.

Главное требование, предъявляемое к огнеупорным материалам, заключается в обеспечении высокой стойкости футеровки тепловых агрегатов литейно-металлургического производства, которые подвергаются интенсивным температурным, механическим и химическим воздействиям со стороны расплавов металлов, шлаков и других химиче-

ски агрессивных продуктов, участвующих в производственном цикле. Необходимые технологические и эксплуатационные характеристики огнеупоров в первую очередь обуславливаются свойствами исходного сырья, основными из которых являются огнеупорность (которая должна быть $>1580\text{ }^{\circ}\text{C}$), наличие и распространенность сырьевых компонентов в природе, а также их стоимость [1].

Сырьем для производства огнеупоров являются материалы, непосредственно содержащие огнеупорную основу (химические соединения с высокой температурой плавления) или в которых она образуется в результате термообработки сырья (например, при дегидратации или декарбонизации). Наряду с традиционным природным сырьем (огнеупорные глины, магнезит, кварцит, высокопористые осадочные горные породы и др.) для производства огнеупорных материалов в качестве техногенного сырья могут быть использованы различные виды промышленных отходов (огнеупорные отходы, металлургические шлаки, золошлаковые отходы теплоэнергетики и др.) [2].

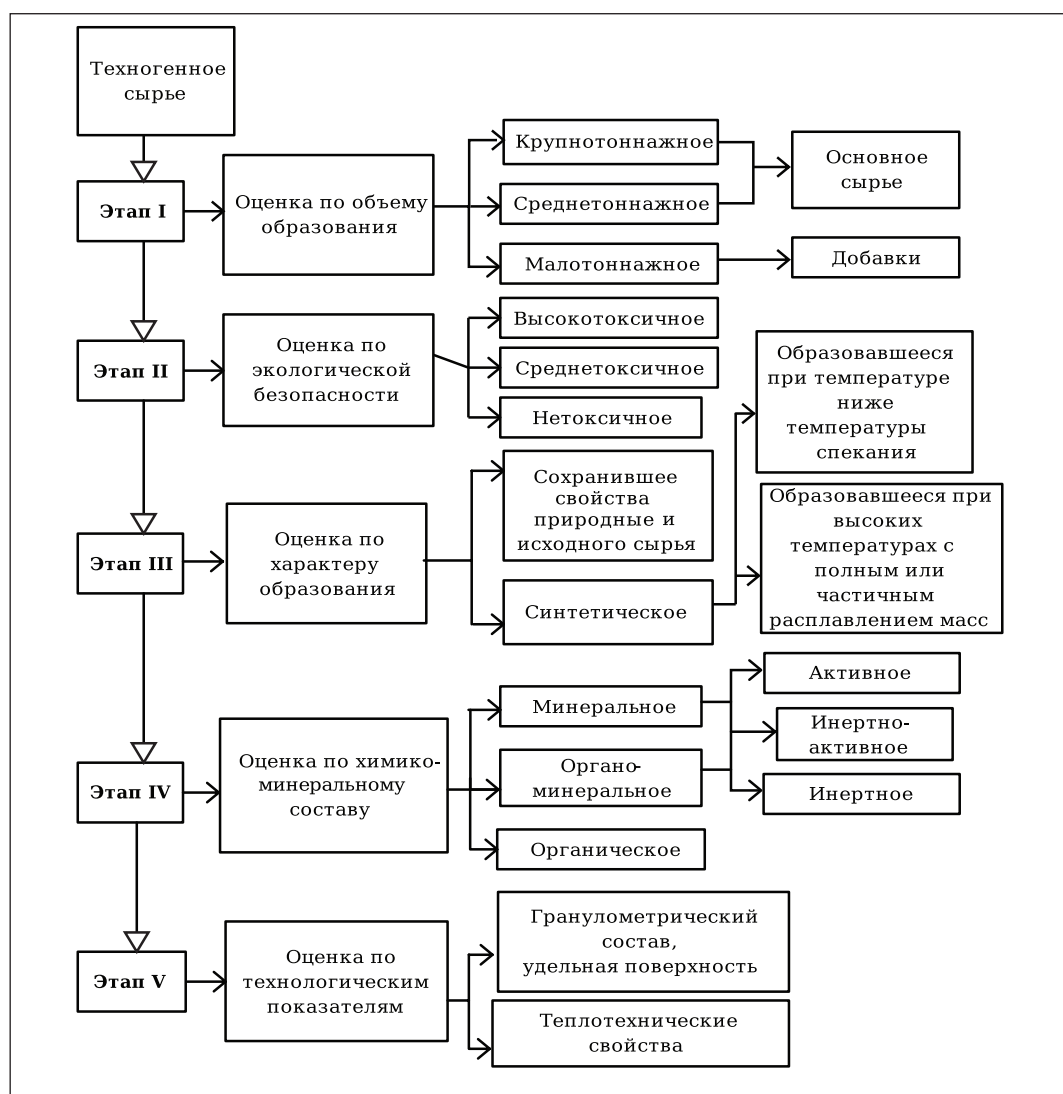
Поскольку существующие критерии выбора сырьевых компонентов для производства огнеупорных материалов, применимые к природному сырью, недостаточны и не всегда могут быть использованы применительно к техногенному сырью, разработана методология оценки качества техногенного сырья (см. рисунок).

Оценку степени пригодности техногенного сырья предлагается выполнять поэтапно по следующим параметрам: объем образования, экологическая безопасность, характер образования, химико-минеральный состав и технологические показатели.

• **I этап — объем образования.** Оценивает достаточность ресурсов для использования в производстве огнеупорных материалов. Техногенное сырье классифицируется на крупнотоннажное (>1000



И. В. Гладких
E-mail: annagladkih78@mail.ru



Методология оценки качества техногенного сырья

тыс. т в год), среднетоннажное (10–1000 тыс. т в год) или малотоннажное (<10 тыс. т в год). Крупно- и среднетоннажное техногенное сырье может быть использовано в составе огнеупорных материалов в качестве основного сырья (заполнителей), заменяющего природное, малотоннажное — в виде корректирующих добавок, связующих и т. д.

• **II этап — экологическая безопасность.**

Оценивает степень токсичности техногенного сырья. В качестве критериев степени токсичности предложено использовать класс опасности отходов для окружающей среды, а также радиационную безопасность (РБ) сырья. В соответствии с действующим природоохранным законодательством Российской Федерации класс опасности отходов для окружающей среды определяется по Федеральному классификационному каталогу отходов (ФККО) [2] либо при отсутствии данной позиции в коде отхода расчетным или экспериментальным методом [3]. РБ техногенного сырья устанавливается по величине удельной эффективной активности естественных радионуклидов $A_{эфф}$

согласно ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные. Определение эффективной удельной активности естественных радионуклидов».

При оценке экологической опасности техногенное сырье классифицируется на высокотоксичное (I и II классы опасности, 4-й класс РБ, $A_{эфф} > 1350$ Бк/кг), среднетоксичное (III и IV классы опасности, 2-й и 3-й классы РБ, $A_{эфф} = 370 \div 1350$ Бк/кг) и нетоксичное (V класс опасности, 1-й класс РБ, $A_{эфф} < 370$ Бк/кг). Высокотоксичные отходы не рекомендуется использовать в качестве техногенного сырья для производства огнеупорных материалов без предварительного обезвреживания. Среднетоксичное сырье допустимо использовать в обжиговых технологиях при условии образования в массе достаточного для консервации тяжелых металлов расплава. Малотоксичное сырье используется без ограничений.

• **III этап — характер образования.** Обусловливает химико-минеральный состав и технологические свойства техногенного сырья. Сырье классифицируется на сохранившее в процессе образования свойства исходного сырья (напри-

мер, вскрышные породы или хвосты обогащения полезных ископаемых) и синтетическое техногенное сырье, образовавшееся в результате глубоких физико-химических превращений исходного природного сырья (например, металлургические шлаки, колошниковая пыль и др.). Синтетическое сырье, в свою очередь, предложено классифицировать на продукты, образовавшиеся при температуре ниже температуры спекания, которые содержат остатки исходного сырья и значительные количества свободных CaO , MgO , SiO_2 , например огнеупорный лом, и продукты, образовавшиеся при высоких температурах с полным или частичным расплавлением масс, представляющие собой кристаллические, стеклообразные или смешанные продукты, например шлаки, зола-унос и др.

• IV этап — химико-минеральный состав.

Имеет первостепенное значение при обосновании возможности и выборе направления дальнейшего использования техногенного сырья для получения огнеупорных материалов. В зависимости от содержания минеральных и органических компонентов сырье подразделяется на минеральное, органо-минеральное и органическое. Органическое техногенное сырье в производстве огнеупорных материалов не применяется. Минеральное и органо-минеральное техногенное сырье на основании данных о содержании в минеральной части аморфной фазы классифицируется на активное (содержание аморфной фазы $>50\%$), инертно-активное (содержание аморфной фазы $<50\%$) или инертное (отсутствие аморфной фазы). Активность сырья определяет способность использования его в качестве активной минеральной добавки, компонента пуццоланового портландцемента или вяжущего.

Данные о химическом составе минеральной части техногенного сырья, включая содержание основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) и элементный состав, позволяют обосновать выбор направления его дальнейшего использования, например в качестве заполнителя или вяжущего, и сделать прогноз ожидаемых технологических свойств полученных огнеупорных материалов, например огнеупорности, механической прочности, термостойкости. Данные о химическом составе и свойствах органической части техногенного сырья позволяют выявить возможные направления ее неблагоприятного влияния на технологический процесс получения и качество огнеупорных материалов. Например, высокое содержание летучих веществ может стать причиной низкой механической прочности композиций, а повышенное содержание углерода приведет к повышенной пористости, недожогу, снижению качества готовых изделий.

Возможны варианты, когда техногенное сырье представляет собой готовую сырьевую смесь или основное сырье для производства огнеупорных материалов, используемых в футеровке литейно-металлургических агрегатов. В этом случае химико-минеральный состав сырья сопоставляется

с составом сырьевых смесей для производства традиционных огнеупорных изделий из соответствующей группы по количеству преобладающих минералов. В случае соответствия химико-минерального состава техногенного сырья составу традиционных природных материалов оно оценивается как готовый шихтовый материал, при несоответствии — может быть использовано в качестве добавки.

• **В этап — технологические показатели.** Позволяют установить степень готовности техногенного сырья к использованию, определить способы и параметры обработки, выявить направление его использования. Данные о гранулометрическом составе техногенного сырья позволяют выбрать способ его подготовки к технологическому процессу (например, сортировка, дробление и т. д.) и связанные с этим затраты. От гранулометрического состава и связанного с ним показателя удельной поверхности сырья зависят такие важные свойства огнеупорных материалов, как макроструктура, пористость, газопроницаемость, анизотропность, что, в свою очередь, определяет возможность использования изделий в том или ином литейно-металлургическом агрегате. Теплотехнические свойства (огнеупорность) техногенного сырья позволяют оценивать принципиальную возможность его применения в качестве шихтовых компонентов огнеупорных материалов. Степень готовности техногенного сырья к использованию в виде огнеупорного заполнителя устанавливается согласно ГОСТ 23037–99 «Заполнители огнеупорные».

Таким образом, разработанная методология оценки качества техногенного сырья позволяет установить принципиальную возможность его применения для производства огнеупорных материалов, определить направление его использования, выявить важные технологические свойства и особенности, спрогнозировать основные параметры технологического режима получения огнеупорных материалов, используемых в футеровке тепловых агрегатов литейно-металлургического производства.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, П. С. Стрелов, К. К. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Гладких, И. В.** Использование техногенного сырья для получения огнеупорных блоков / И. В. Гладких, Д. С. Куимов // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2006. — № 2. — С. 63–66.
3. Федеральный классификационный каталог отходов (ФККО) [Электронный ресурс] : Режим доступа : <http://www.fkko.ru/>.
4. Приказ МПР от 15.06.2001 г. № 511 «Об утверждении Критериев отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды» URL: <http://docs.cntd.ru/document/901798965> (дата обращения: 14.06.2017). ■

Получено 28.11.17

© И. В. Гладких, А. В. Тутов, 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 быть четкими, упрощенными редактора формул (Equation). Общее количество ссылок в библиографическом списке должно быть не менее 20, с долей зарубежных источников не менее 50 %. Использование DOI обязательно. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток своей статьи в формате PDF, который высылают 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 Exel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It 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.

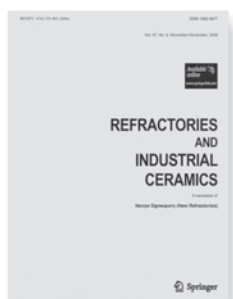
ВНИМАНИЕ!



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. т. н. И. Ф. Шлегель¹ (✉), Г. Я. Шаевич¹, С. Г. Макаров¹, Г. Г. Либерова¹,
М. Г. Туров¹, В. В. Челышев²

¹ ООО «ИНТА-СТРОЙ», г. Омск, Россия

² ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», г. Сухой Лог, Россия

УДК 621.96-52

ИСПЫТАНИЯ РЕЗАТЕЛЬНОГО АВТОМАТА НА СУХОЛОЖСКОМ ОГНЕУПОРНОМ ЗАВОДЕ

Представлены результаты внедрения на Сухоложском огнеупорном заводе резательного автомата РАШЛ-3. Даны описание конструкции и техническая характеристика резательного автомата. Приводится способ решения проблем, возникающих при резании пластичного бруса с добавками большого количества опилок в производстве огнеупоров, — обрывов режущей струны.

Ключевые слова: пластическое формование, резательный автомат, одностадийное резание, резание пластичного бруса.

Технология пластического формования огнеупорного изделия предусматривает разрезание пластичного бруса на отдельные заготовки, которое производится струнными автоматами различных конструкций. Основной проблемой при пластическом формовании и струнном резании является обрыв режущих струн, что приводит к остановкам всей технологической линии на период замены струны. И таких вынужденных остановок набирается до 15 за смену, что в итоге снижает производительность формования и качество сырца.

В автомате РАШЛ-3 [1] применен принцип резания струной с одновременной ее «протяжкой» [2]. Режущий лучок 1 установлен между двумя кривошипами 2, вращающимися в одну сторону (рис. 1). В результате вход струны в брус 3 и выход из него получаются с большой долей перемещения вдоль оси струны («протягивание»). При повороте кривошипов 2 лучок 1 со струной 4 совершает как горизонтальное перемещение (V_r), так и вертикальное (V_b).

Из-за применения сервопривода автомат получился недешевым, но очень простым, точным, удобным в эксплуатации и надежным. Система управления автомата на базе сервопривода фирмы SEW-Eurodrive, Германия, с панелью оператора позволяет регулировать размер отрезаемого сырца (толщину заготовки) в широких пределах без остановки оборудования, прямо в процессе резания, ведет учет количества отрезанных заготовок и времени работы резательного автомата. Устройство и кинематическая схема резательного автомата показаны на рис. 2.

Автомат работает следующим образом. Пластичный брус 1 подается на входной склиз 2, измеритель 3 определяет его скорость и дает коман-

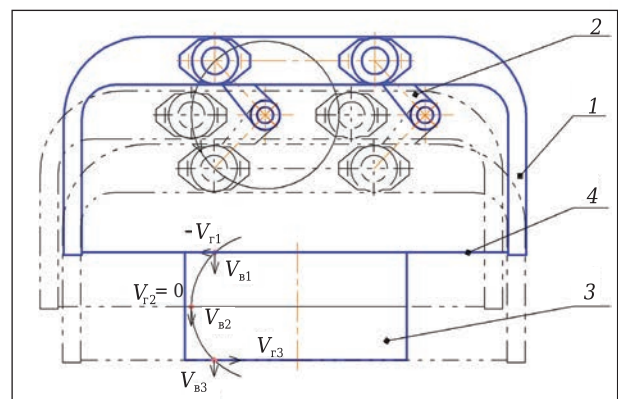


Рис. 1. Резание с протягиванием струны

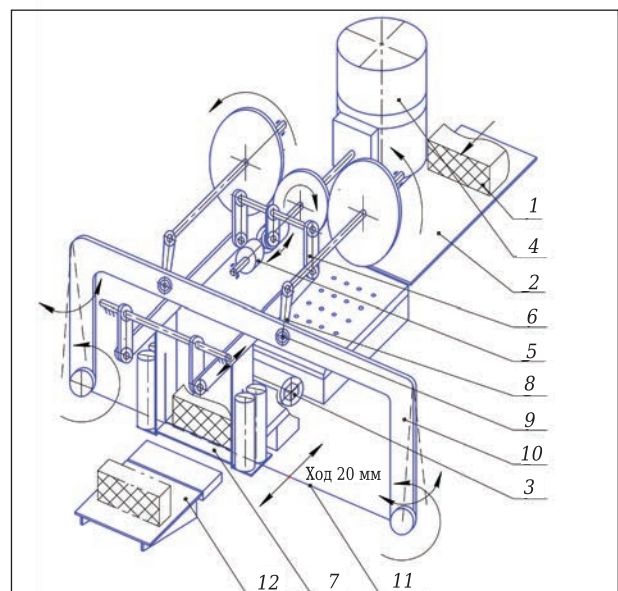


Рис. 2. Кинематическая схема автомата РАШЛ-3

✉
И. Ф. Шлегель
E-mail: Shestakova@inta.ru

ду на включение сервоприводу 4. Сервопривод с нужной скоростью вращает вал с шестерней и кулачком 5. Ролик, закрепленный на конце рычага, перемещаясь по пазу кулачка, поворачивает ось, на которую насажены рычаги каретки 6. Рычаги двигают вперед со скоростью бруса каретку 7 с направляющими роликами. Шестерня, насаженная на вал кулачка, вращает два зубчатых колеса. Один оборот шестерни соответствует двум оборотам зубчатого колеса. На концах осей зубчатых колес закреплены два кривошипа 8. На концах кривошипов находятся шаровые опоры 9, на которых подвешен лучок 10. Лучок совершает сложное движение, при котором верхняя часть лучка с шаровыми подшипниками движется в плоскости кривошипов, а нижняя часть отклоняется за струну 11 роликами каретки на некоторый угол. Совершив резание сверху вниз, сервопривод останавливается и ждет команды измерителя. Струна находится под брусом. При резании шестерня с кулачком совершает полный оборот, а зубчатое колесо с кривошипом — пол-оборота. При получении следующей команды цикл повторяется. Резание происходит снизу вверх. Отрезанные заготовки сдвигаются брусом на выходной склиз 12. Технические характеристики автомата РАШЛ-3 приведены ниже:

Размер сечения бруса (макс.), мм.....	132 × 275
Размеры получаемых заготовок, мм.....	40–1800
Производительность (макс.), шт./ч.....	8000
Диаметр струны, мм	1,6
Мощность привода автомата (мотор-редуктор SEW-EURODRIVE), кВт.....	2,2
Габаритные размеры, мм.....	860 × 960 × 1800
Масса, кг.....	170

На Сухоложском огнеупорном заводе в технологической линии производства огнеупорных легковесных изделий серьезные нарекания вызывал участок резания с модернизированными

автоматами СМК 163. При использовании шихты с большим содержанием опилок (до 45 мас. %, до 70 об. %) происходили частые обрывы струны и остановка всей линии формования. К тому же процесс изменения размеров отрезаемых заготовок был весьма трудоемким.

Предприятие «ИНТА-СТРОЙ» по заказу завода доработало резчик автомата РАШЛ-3 с учетом свойств формовочного сырья, а также специфики бруса, получающегося при производстве легковесных огнеупоров (он очень рыхлый и гораздо более липкий, чем глинистый). Доработанный автомат РАШЛ-3 был установлен в формовочном цехе для производственных испытаний в марте 2017 г. На рис. 3 показан резательный автомат на линии формования огнеупоров. Механическая часть автомата была изменена под требования заказчика: измерительный валик был заменен на измерительный транспортер с очистным скребком, чтобы избежать налипания, увеличен габарит лучка и каретки под нестандартный размер пластичного бруса, переделаны кулачок и привод каретки — шестерня и зубчатые колеса. При этом резание происходит только сверху вниз с выводом струны в прорезь. Программа выпуска Сухоложского огнеупорного завода позволила пойти на двукратное уменьшение производительности автомата и убрать резание снизу вверх из-за значительных вырывов формовочного материала с большим количеством опилок. Программу управления резательного автомата скорректировали под изменившуюся механику.

Производственные испытания прошли успешно. Достоинства доработанного резательного аппарата: простота механической части, легкость изменения размера заготовки с пульта управления, малое количество остановок линии формования из-за обрыва струны (4–5 за смену вместо 12–15). Успешные испытания автомата показали его потенциал и наличие заложенных в конструкцию возможностей для модернизации.



Рис. 3. Резательный автомат РАШЛ-3

Библиографический список

1. Шлегель, И. Ф. Новый автомат для резания пластичного бруса / И. Ф. Шлегель, Г. Я. Шаевич, С. Г. Макаров, Н. И. Шкуркин // Строительные материалы. — 2011. — № 2. — С. 16, 17.
2. Пат. 2411121 Российская Федерация. Устройство для резки пластичного бруса / Шлегель И. Ф. — № 2009142865/03 ; заявл. 23.11.09 ; опублик. 10.02.11, Бюл. № 4. ■

Получено 16.10.17

© И. Ф. Шлегель, Г. Я. Шаевич, С. Г. Макаров, Г. Г. Либерова, М. Г. Туров, В. В. Чельшев, 2018 г.

Оборудование для кирпичных заводов ООО «ТД «Инта-Строй»
644113, г. Омск, ул. 1-я Путевая, д. 100, тел. (3812) 356-544, 356-545
www.inta.ru

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский¹ (✉), П. В. Дякин²

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

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

УДК 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66].001.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВКВС И ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$. Часть 1

Приведен анализ предыдущих исследований в области получения SiC-содержащих суспензий, а также огнеупорных материалов на их основе. Изучено влияние дисперсности добавки SiC в композиционных ВКВС системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC}$ с преимущественно высокоглиноземистым составом на свойства материалов на их основе после обжига в интервале 1000–1400 °С. Изучено влияние температуры обжига на усадку и рост образцов, их пористость и прочность при изгибе. У образцов после обжига при 1200, 1300 и 1400 °С обнаружено увеличение массы, свидетельствующее об окислении SiC с образованием SiO_2 . Максимальные значения предела прочности при изгибе (110–130 МПа) достигнуты при температуре обжига 1200 °С, предел прочности при сжатии образцов всех составов после обжига при 1200 °С составил 200–425 МПа.

Ключевые слова: карбид кремния, боксит, ВКВС, керамобетоны, муллитизация, монолитная футеровка.

В производстве и применении огнеупорных и керамических материалов самым распространенным из бескислородных соединений является карбид кремния. Благодаря высокой прочности (в том числе при высокой температуре), химической устойчивости, термостойкости огнеупоры на основе SiC или со значительным его содержанием широко используются на практике, и особенно в черной металлургии [1–5]. Огнеупорные карбидкремнийсодержащие материалы широко применяются также в технологиях ВКВС [6–12].

Вплоть до середины 90-х годов прошлого века керамобетоны, как правило, характеризовались однородным химическим составом. В них как их вяжущая (матричная) система, так и заполнитель были представлены материалами однотипного или близкого оксидного химического состава [6]. Между тем во второй половине 90-х годов возникла необходимость значительного улучшения эксплуатационных характеристик формованных и неформованных керамобетонов с преимущественным высокоглиноземистым составом. Эта задача была успешно решена благодаря совершенствова-

нию исходного состава огнеупоров различных видов. Улучшенные составы огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей отличаются существенным содержанием SiC различной дисперсности — в пределах 10–15 % для набивных масс и до 30 % для виброналивных [6–12]. При этом значительная доля вводимого в состав масс SiC имеет дисперсность в пределах 3–100 мкм и входит в состав матричной системы бетонов; остальная доля SiC входит в состав мелкого (0,1–0,5 мм) и среднего (0,5–2,0 мм) огнеупорного заполнителя.

Эффективность присутствующего в составе масс SiC обусловлена его высокой шлакоустойчивостью. На основании исследований микроструктуры контактных слоев бетона после службы в желобе установлен следующий ряд относительной шлакоустойчивости минералов бокситсодержащего керамобетона [6–8]: $\text{SiC} \gg \text{Al}_2\text{O}_3 > 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{стеклофаза}$ сложного силикатного состава. Максимальная шлакоустойчивость SiC обусловлена тем, что неокисленный карбид кремния со шлаком во взаимодействие не вступает.

Настоящая серия работ посвящена изучению ВКВС композиционных составов, состоящих не только из боксита, корунда, высокодисперсного кварцевого стекла, что было изучено в предыдущих исследованиях [13–15], но и дополнительно содержащих SiC различной дисперсности. Конечная цель исследований — изучение огнеупорных материалов, содержащих SiC в составе



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

как матричной системы, так и огнеупорного заполнителя. В настоящей статье проанализированы все известные исследования, относящиеся к получению и свойствам SiC-содержащих суспензий (ВКВС) и материалов как на их основе, так и содержащих карбидкремниевый заполнитель. Приведены также результаты исследований по композиционным вяжущим в системе муллит – карбид кремния, а также керамобетонам на их основе. Изучено влияние температуры обжига на некоторые свойства образцов на основе ВКВС композиционного состава в системе боксит – ВДКС (высокодисперсное кварцевое стекло) – SiC.

АНАЛИЗ ПРЕДЫДУЩИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Первые исследования по получению ВКВС карбида кремния были проведены во второй половине 80-х годов прошлого века [16, с. 17; 17, с. 47]. С учетом высокой твердости материала и повышенного намола керамических мелющих тел мокрый помол SiC осуществлялся стальными мелющими телами с повышенной износостойкостью. При этом помол осуществлялся в щелочной области pH (10,0–10,5) до достижения содержания частиц размерами менее 5 мкм 45–50 %. На основе суспензий, характеризующихся тиксотропно-дилатантным характером течения и исходным значением $C_V = 0,65$, были получены отливки пористостью 25–30 %.

Первые исследования по получению ВКВС композиционного состава в системе Al_2O_3 – SiO_2 –SiC, а также керамобетонов на их основе также были проведены в конце 80-х годов прошлого века [18]. В качестве исходных материалов был использован лом двух типов высокоглиноземистых огнеупоров (Al_2O_3 67 и 75 %, SiO_2 22 и 33 %), а также отходы карбидкремниевых огнеупоров (86 % SiC, 12 % SiO_2). В опытах содержание SiC в ВКВС варьировалось в значительных пределах (вплоть до 55 %). Мокрый помол суспензий осуществляли в шаровой мельнице в щелочной области pH (9,0–11,0) при плотности 2,20–2,45 г/см³. Шликерные отливки на основе полученных ВКВС характеризовались исходной пористостью в пределах 17–22 % и высокими как $\sigma_{изг}$, так и $\sigma_{сж}$ (5 и 20 МПа соответственно). На основе этих суспензий, а также полифракционных заполнителей из боя высокоглиноземистых и карбидкремниевых изделий в полупромышленных условиях была изготовлена партия блоков в футеровке заводов завалочных окон мартеновских печей на Металлургическом комбинате им. Ильича (г. Мариуполь, Украина). При этом срок службы керамобетонной футеровки оказался в 4–5 раз больше, чем у футеровки из обычно применяемых для этой цели хромитопериклазовых изделий [18].

Приоритетный характер исследований в области SiC-содержащих огнеупоров, изготов-

ленных по технологиям ВКВС, подтверждается серией изобретений по разработкам Всесоюзного института огнеупоров [19–21]. В частности, предложены керамобетонные муллитокарбидкремниевые массы на основе ВКВС муллитового состава с применением заполнителя на основе боя отходов карбидкремниевых огнеупоров [19]. Кроме того, предложен состав суспензии из отходов карбидкремниевых производства с содержанием SiC более 65 % [20]. Предложен и опробован метод получения SiC-содержащей керамики, упрочненной способом гидротермальной (автоклавной) обработки [21].

Системные исследования в области технологии муллитокарбидкремниевых керамобетонных были проведены в БГТУ им. В. Г. Шухова [22, 23]. Первоначально были изучены составы, в которых в качестве матричной системы применяли ВКВС на основе лома огнеупоров марки МЛО-62 (Семилюкский огнеупорный завод), а в качестве огнеупорного заполнителя — полифракционный мелкозернистый SiC с размерами частиц от 0,2 до 1 мм ($d_m = 0,32$ мм). Показано [24], что фазовый состав изделий МЛО-62 характеризуется содержанием муллита в пределах 63–68 %, корунда 10–20 % и стеклофазы 15–25 % при общем содержании Al_2O_3 66–67 %, SiO_2 31–33 %.

На основе ВКВС высокоглиноземистого состава плотностью 2,37 г/см³ ($C_V = 0,66$, влажность $W = 15$ %) и карбидкремниевый заполнитель с различной C_V в формовочной системе были получены опытные образцы керамобетонных. Как исходная ВКВС, так и саморастекающиеся смеси с заполнителем характеризовались тиксотропно-дилатантным характером течения [22]. Исходные образцы с содержанием SiC 20–40 % имели $P_{отк}$ 17,5–18,0 %. При исследовании влияния температуры обжига установлено, что заметное спекание, сопровождаемое уменьшением $P_{отк}$ на 2 %, отмечается при 1200 °С. При этом усадка составила около 0,45 %, а $\sigma_{сж}$ 80–100 МПа. Повышение температуры обжига до 1350 °С не обеспечивает дальнейшего спекание, вследствие чего показатели усадки, $P_{отк}$ и $\sigma_{сж}$ не изменяются, что, по всей видимости, обусловлено заметным окислением частиц SiC, сопровождающимся увеличением массы образцов.

Установлено, что образцы с 40 %-ным содержанием SiC после предварительного обжига при 1300 °С характеризуются температурой начала деформации под нагрузкой 1570 °С; их 4 %-ная деформация в пределах 1710–1720 °С. Приведенные данные на 70–80 °С превышают аналогичные показатели подобных по составу огнеупоров, полученных по традиционной технологии [4]. На опытных образцах-кубах с ребром 5 см, обожженных при 1350 °С, установлена повышенная термостойкость. Так, после 5 водяных теплосмен после нагрева до 1000 °С

показатели $\sigma_{сж}$ обожженных образцов были только на 15–18 % ниже $\sigma_{сж}$ исходных. Высокая термостойкость полученных керамобетонов обусловлена как их микротрещиноватой структурой, так и высокой теплопроводностью SiC. Известно, что при 1000 °C теплопроводность SiC выше, чем у корунда и муллита, в 3 и 5 раз соответственно [5, с. 51].

Значительный интерес представляют результаты исследований бразильских ученых [25] по разжижению (дефлокуляции) литейных суспензий в системе Al_2O_3 –SiC. Отмечено, что с практической точки зрения эта система важна как в технологии огнеупорных бетонов, так и при изготовлении керамических фильтров для фильтрации металлов. Показано [26], что неоспоримым преимуществом при получении литейных систем бинарного состава является способ предварительного получения индивидуальных суспензий с последующим их смешением по сравнению с обычным способом непосредственного их приготовления из смесей сухих порошков. Этот способ [26] был использован также и при подготовке суспензий смешанного состава в системе Al_2O_3 –SiC [25]. При этом исходные водные суспензии Al_2O_3 и SiC были получены на основе высокодисперсных порошков, характеризующихся средним размером частиц 2,8 и 5,0 мкм соответственно. Для получения текучих суспензий с высокой C_V были использованы диспергаторы марок Dilopix, Darvan, Polymin. Установлено, что для смешанных суспензий Al_2O_3 –SiC с $C_V = 0,40$ минимальная вязкость и максимальная относительная плотность шликерной отливки ($\rho_{отн} = 61,5$ %, или $\Pi = 38,5$ %) достигнуты при использовании диспергатора Darvan 7S и pH = 9,9 [25].

Для получения прессованных муллитокорундовых материалов предложен [27] способ предварительной подготовки матричной системы для формовочных систем с зернистым наполнителем ($d_{max} = 1$ мм). При этом матрица получена совместным мокрым помолом смеси, содержащей муллит, глинозем и карбид кремния. Полученная при этом суспензия с содержанием SiC 20–25 % характеризовалась высокодисперсным и в то же время полидисперсным размером частиц в интервале от 50 нм до 10 мкм. Выбор такого состава матричной системы был обусловлен при этом задачей получения безупреочных или низкоусадочных высокопрочных изделий с повышенной точностью геометрических размеров. Можно предположить, что эта цель в данном случае достигалась за счет того, что при принятых температурах обжига SiC в матричной системе после окисления и взаимодействия с Al_2O_3 образуется муллит. Процессы сопровождаются существенным ростом объема, что компенсирует эффект усадки за счет спекания материала. Следует отметить

высокую интенсивность измельчения SiC при сухом помоле в отличие от оксидных и силикатных материалов. Согласно рис. 1 [27] при этом возможно измельчение SiC до частиц размерами менее 1 мкм. Можно предположить, что это обусловлено кристаллохимическими особенностями строения SiC по сравнению с оксидными и силикатными материалами, высокая степень измельчения которых достигается только при мокром помоле [6, 17].

В последние годы обширные исследования в рассматриваемой области проведены в БГТУ им. В. Г. Шухова [28–32]. Так, в статье [28] изложены результаты исследований получения мокрым помолом ВКВС карбида кремния (SiC 99 %, SiO_2 0,5–1,0 %) в шаровой мельнице с корундовой футеровкой и такими же мелющими телами. Помолом с поэтапной загрузкой [17] были получены ВКВС плотностью 2,30–2,38 г/см³, $d_m = 4,8$ мкм и содержанием около 10 % частиц размерами менее 1 мкм, в том числе 0,5–0,8 % наночастиц. Как и для ВКВС SiC, полученных в металлической мельнице [16], в данном случае отмечен тиксотропно-дилатантный характер течения. Шликерные отливки исходной пористостью 26 % обжигали в интервале 1100–1300 °C. Несмотря на это, показатели как $\Pi_{отк}$, так и $\sigma_{изг}$ при всех значениях $T_{обж}$ оказались близкими: 25,9–26,7 % и 87,3–89 МПа соответственно. При этом при повышении $T_{обж}$ от 1100 до 1300 °C увеличивались усадка от 0,2 до 1,2 % и прирост массы образцов вследствие окисления SiC от 2,65 до 3,45 %.

Для улучшения физико-механических свойств материалов на основе ВКВС SiC [28] изучено [30] влияние дополнительного содержания наночастиц за счет добавки нанодисперсного кремнезоля марки Ludox. Установлено, что введение в состав ВКВС SiC 0,5 % добавки кремнезоля приводит к существенному улучшению свойств материала. Так, после обжига образцов при 1300 °C $\Pi_{отк}$ удалось снизить от 25,5 до 22,5 %, а $\sigma_{сж}$ повысить от 60 до 135 МПа. На основе ВКВС с добавкой кремнезоля и полифракционного наполнителя SiC с $d_{max} = 5$ мм методом вибролитья

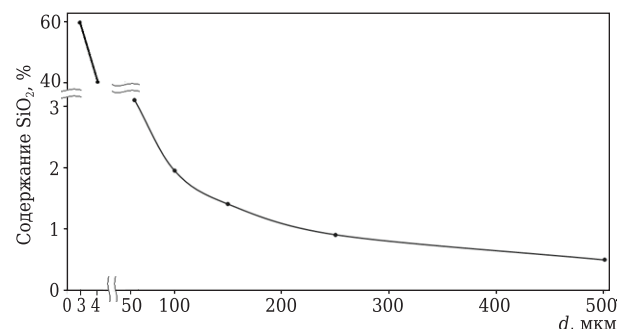


Рис. 1. Влияние размера d частиц SiC на степень окисления SiC за 8 ч при 1300 °C [4]

в гипсовых формах и вибропрессования получены образцы с содержанием вяжущего от 50 до 85 %, которые обжигали при 1300 °С. У составов с добавкой кремнезоля минимальные значения $P_{отк}$ (20–21 %) и максимальные $\sigma_{сж}$ (70 МПа) получены при содержании вяжущего 70–75 % (вибролитье) и 50–55 % (вибропрессование).

В работе [31], посвященной изучению керамических вяжущих в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$, в качестве исходных материалов использовали высокоглиноземистый шамот ШВГ-77 и черный карбид кремния. Вяжущие суспензий смешанного состава получали следующим способом. Предварительно отдельно получали ВКВС шамота и SiC с применением мокрого помола в керамической мельнице и стабилизировали, а затем их смешивали в различной пропорции [26]. Исходные суспензии характеризовались близкими значениями объемной концентрации и влажности: C_V 0,62 и 0,65, W 15,4 и 16,3 % для ВКВС шамота и SiC соответственно. У всех составов смешанных суспензий (с шагом 10 %) отмечался тиксотропно-дилатантный характер течения.

Формование образцов в виде кубов с ребром 30 мм осуществляли методом шликерного литья в гипсовых формах. Если судить по приведенным данным по $P_{отк}$ при $T_{обж} = 1100$ °С, когда усадка при обжиге отсутствует, исходные значения $P_{отк}$ ориентировочно находились в пределах от 26 % (для SiC) до 21 % (для шамота). При $T_{обж} 1100$ и 1200 °С значения $P_{отк}$ образцов всех составов, содержащих 70–80 % ВКВС шамота, снижаются на 1,5–2,5 %. При $T_{обж} 1100$, 1200 и 1300 °С у образцов на основе суспензий SiC $\sigma_{сж}$ находится в пределах 40–60 МПа. У образцов бинарного состава отмечаются промежуточные значения $\sigma_{сж}$. У образцов с 70 % SiC и 30 % шамота $\sigma_{сж}$ находится в пределах 120–130 МПа.

При изученных температурах обжига показатели прироста массы за счет окисления образцов на основе исходной суспензии SiC находятся в пределах 2,7–3,5 % и уменьшаются пропорционально составу образцов. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в процессе обжига происходит разложение SiC с образованием аморфного SiO_2 , который затем переходит в кристобалит и реагирует с корундом шамота с образованием муллита. Установлено, что у образцов, содержащих 30 % SiC и 70 % высокоглиноземистого шамота, в процессе обжига при 1300 °С на их поверхности образуется тонкий слой муллита, который предотвращает окисление SiC. За счет этого эффекта предполагается улучшение свойств полученного материала.

В последующем исследовании [32] состав вяжущего (30 % SiC и 70 % шамота) был изучен применительно к получению образцов керамобетона. Исходная суспензия этого состава была изготовлена способом совместного мокрого по-

мола и характеризовалась плотностью 2,41 г/см³ ($C_V = 0,65$, $W = 13,8$ %) и тиксотропным характером течения. Образцы в виде кубов с ребром 30 мм, полученные шликерным литьем, характеризовались $P_{отк}$ 23 %, а после обжига при 1300 °С 19,5 % и $\sigma_{сж}$ 130 МПа. Изучено влияние содержания вяжущего в формовочной системе на усадку, $P_{отк}$, $\rho_{каж}$ и $\sigma_{сж}$ образцов бетона после обжига при 1300 °С. При этом исходные образцы, содержащие муллитокорундовый заполнитель (Al_2O_3 не менее 75 %) в количестве 30–60 %, были изготовлены как вибропрессованием, так и статистическим прессованием. У образцов, термообработанных при 1300 °С с выдержкой 1 ч, минимальные значения $P_{отк}$ (12–14 %) и максимальные $\sigma_{сж}$ (75–80 МПа) отмечены у состава с 50 % вяжущего; этому составу соответствовала усадка 0,35 %. При содержании вяжущего 30 и 40 % $\sigma_{сж}$ образцов, спрессованных обоими методами, составлял 55–65 и 65–70 МПа соответственно. При всех значениях содержания вяжущего $P_{отк}$ образцов, сформованных прессованием, была примерно на 2 % ниже.

Впервые получены образцы керамобетон карбидкремниевое состава на основе вяжущей суспензии SiC как матричной системы и полифракционного (0,5–5,0 мм) заполнителя на основе SiC [29]. Образцы формовали как обычным прессованием (давление от 5 до 100 МПа), так и методом пластического формования. В последнем случае в состав масс вводили около 10 % пластифицирующей глины и формование осуществляли при влажности масс 11–12 %. Минимальные значения $P_{отк}$ (20 %) и максимальные $\sigma_{сж}$ (57 МПа) образцов пластического формования были получены при содержании вяжущего 40 % и $T_{обж} 1300$ °С. У прессованных образцов этих же составов показатели $P_{отк}$ составили 18 %, а $\sigma_{сж}$ 68 МПа. Отмечено, что достигнутые в этой работе свойства аналогичны свойствам рекристаллизованных карбидкремниевых материалов.

Основная проблема, возникающая при изготовлении и службе карбидкремниевых или карбидкремнийсодержащих огнеупоров, состоит в способности содержащегося в них SiC к окислению, что заметно ухудшает их эксплуатационные свойства [4]. На процесс окисления значительно влияют не только дисперсность частиц, но и среда при обжиге, пористость, газопроницаемость изделий и ряд других факторов [2–4]. Известно, что уменьшение размера зерен SiC в одинаковых условиях интенсифицирует процесс его окисления, так как увеличивает реакционную поверхность SiC. На рис. 1 [4, с. 36] показана зависимость степени окисления SiC от размера его зерен при температуре 1300 °С с выдержкой 8 ч. При уменьшении d от 500 до 100 мкм степень окисления SiC увеличивается в 4 раза, а от 100 до 3,1 мкм — в 30 раз. Если учесть, что в приведенных примерах разница в

показателях удельной поверхности частиц различается в 5 раз (500 и 100 мкм) или в 32 раза (100 и 3,1 мкм), становится очевидным, что фактором, определяющим скорость окисления, является удельная поверхность раздела фаз. Принято считать, что в общем случае количество окисленного SiC (или образовавшегося SiO_2) при высоких температурах пропорционально корню квадратному из времени, т. е. скорость окисления подчиняется параболическому закону [2–4].

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ SiC НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВКВС КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА

Специфическая особенность карбидкремневых и карбидкремнийсодержащих огнеупоров заключается в способности содержащегося в них SiC к окислению до SiO_2 , что резко ухудшает их эксплуатационные характеристики [4]. При производстве и службе SiC-содержащих масс для монолитной футеровки желобов доменных печей, получаемых с применением технологий ВКВС [6–12], окисляемость SiC весьма актуальна. Это обусловлено тем, что не только образующийся при окислении SiC SiO_2 , но и синтезируемый при службе вторичный муллит характеризуются значительно меньшей шлакоустойчивостью, чем SiC [8, 10, 11]. Как известно [33], максимальная стойкость монолитной футеровки желобов доменных печей достигнута с применением виброналивных керамобетонных масс, содержащих до 30 % полидисперсного SiC. Как сообщается в статье [33], «в первом квартале 2002 г. на доменной печи НТМК достигнута рекордная стойкость футеровки до первого ремонта — 305 тыс. т ванадиевого чугуна».

В связи с актуальностью задачи в настоящей работе изучено влияние содержания и дисперсности SiC в ВКВС композиционного состава на некоторые свойства образцов материала, обожженного при различных температурах. Особое внимание при этом уделено процессу окисления SiC, оцениваемому приростом массы после термообработки. При 1100–1200 °С на зернах SiC вследствие окисления образуется глазурь, которая в дальнейшем сильно замедляет процесс образования SiO_2 при взаимодействии SiC с кислородосодержащими газовыми средами [3, 4]. Лимитирующей стадией дальнейшего окисления SiC является диффузия элементов через слой оксида, находящегося в конденсированном состоянии. Это стадия «пассивного» окисления. При повышении температуры происходит разрушение защитных пленок и скорость окисления резко возрастает,

что соответствует режиму «активного» окисления. Если предварительно на поверхности зерен SiC формируется пленка аморфного SiO_2 , то в процессе окисления она кристаллизуется с образованием кристобалита [2–4].

В этой связи исключительное влияние на процесс окисления SiC оказывает дисперсность вводимого в состав желобных масс SiC. Установлено, что с точки зрения эксплуатационных характеристик монолитной футеровки желобов оптимальным является полидисперсный состав SiC, описываемый интегральной кривой (рис. 2, а). Приведенный состав содержит как относительно тонкодисперсный SiC с размерами частиц 0,03–0,05 мм (марка F-325) и среднезернистый (0,1–1,6 мм), так и относительно крупнозернистый (F-16, $d_{\text{max}} = 2$ мм). Если частицы дисперсного SiC (интервал I, <200 мкм) в виде микрозаполнителя входят в состав матричной системы (~40 %), то частицы с $d = 0,2 \div 2,0$ мм (область II) входят в состав мелких и средних фракций огнеупорного заполнителя желобных масс (рис. 2, б). Из рис. 2, б следует, что суммарный зерновой состав заполнителя характеризуется высокой степенью полидисперсности (от 30 мкм до 7 мм). При этом частицы размерами до 2 мм (область I) представлены смесью SiC и боксита, а размерами 2–7 мм (область II) — бокситом, а иногда и плавленным корундобокситом.

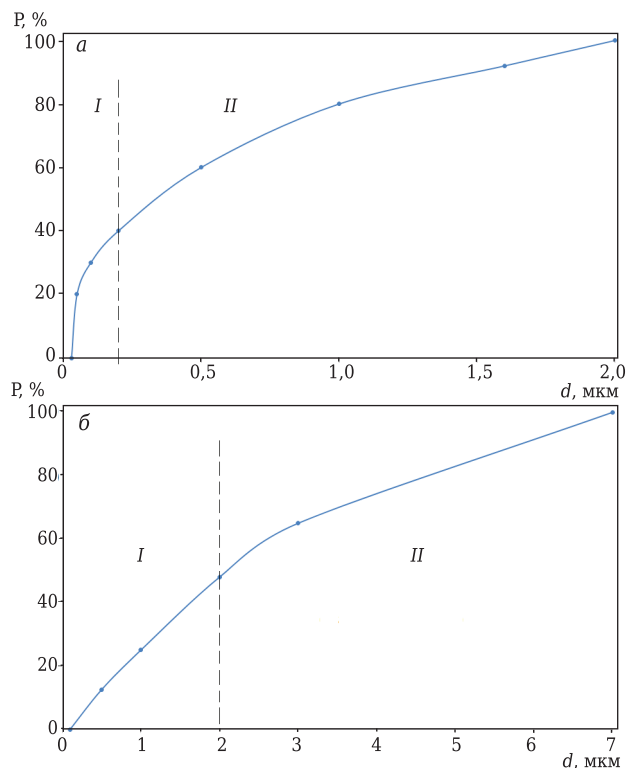


Рис. 2. Интегральное распределение частиц SiC, вводимых в состав огнеупорных масс для монолитной футеровки желобов доменных печей (а), и общий зерновой состав заполнителя (б)

При проведении исследований в качестве базовой была принята ВКВС композиционного состава, полученная совместным мокрым помолом китайского боксита марки Rota-HD (89 % Al_2O_3) и высокодисперсного кварцевого стекла. Как следует из таблицы, исходная суспензия (состав 1) имеет плотность 2,76 г/см³ ($C_V = 0,70$) и $d_m = 9,0$ мкм. Твердая фаза ВКВС содержит, мас. %: Al_2O_3 78, SiO_2 17, TiO_2 3,5, ($CaO + MgO$) 0,5. У составов с SiC 10 и 30 % содержание Al_2O_3 в ВКВС снижалось до 70 и 53 %, а SiO_2 до 15 и 12 % соответственно. При этом составы 2–5 характеризуются равным содержанием SiC (10 %), но различной дисперсностью, в составе 5 содержание SiC 30 %. Добавки SiC в состав базовой суспензии вводили в виде предварительно диспергированных в воде порошков (pH = 9,0–9,5) с последующим смешением. Образцы в виде балочек (10×10×80 мм) формовали шликерным литьем и обжигали в электропечи в интервале 1000–1400 °С с выдержкой 5 ч.

На рис. 3 показано интегральное и дифференциальное распределение частиц по размерам двух фракций SiC с d_m 5,7 и 57,0 мкм. Область размера частиц SiC находилась в интервалах 3–9 мкм ($d_m = 5,7$ мкм) и 30–100 мкм ($d_m = 57,0$ мкм). Рассмотренные на рис. 3 порошки SiC с d_m 5,7 и 57,0 мкм применяли в составах ВКВС 2 и 4 соответственно (см. таблицу). В со-

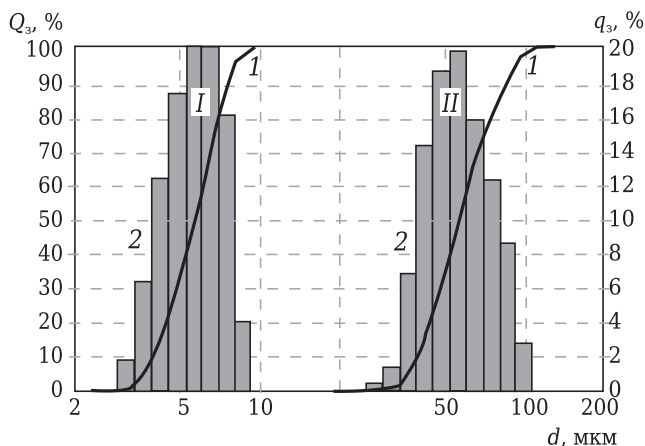


Рис. 3. Интегральное Q_3 (1) и дифференциальное q_3 (2) распределение частиц SiC по размерам d с d_m 5,7 (I) и 57,0 мкм (II) в составах ВКВС 2 и 4 (см. таблицу)

ставе 3 использовали SiC дисперсностью 3–100 мкм (содержание частиц <40 мкм ~70 %), в составе 5 — дисперсностью 120–200 мкм. Состав 6 содержал 30 % SiC полидисперсной смеси всех вышеуказанных фракций (3–200 мкм).

На рис. 4 показаны реологические свойства ВКВС. Анализ показал, что ВКВС всех составов характеризуются тиксотропно-дилатантным характером течения. При низких значениях $\dot{\epsilon}$ (1–3 с⁻¹) они характеризуются относительно высокими значениями вязкости η , которая по мере роста $\dot{\epsilon}$ существенно снижается. Минимальные значения вязкости, соответствующие переходу тиксотропного характера движения в дилатантный, как следует из рис. 4, соответствуют $\dot{\epsilon}$ в

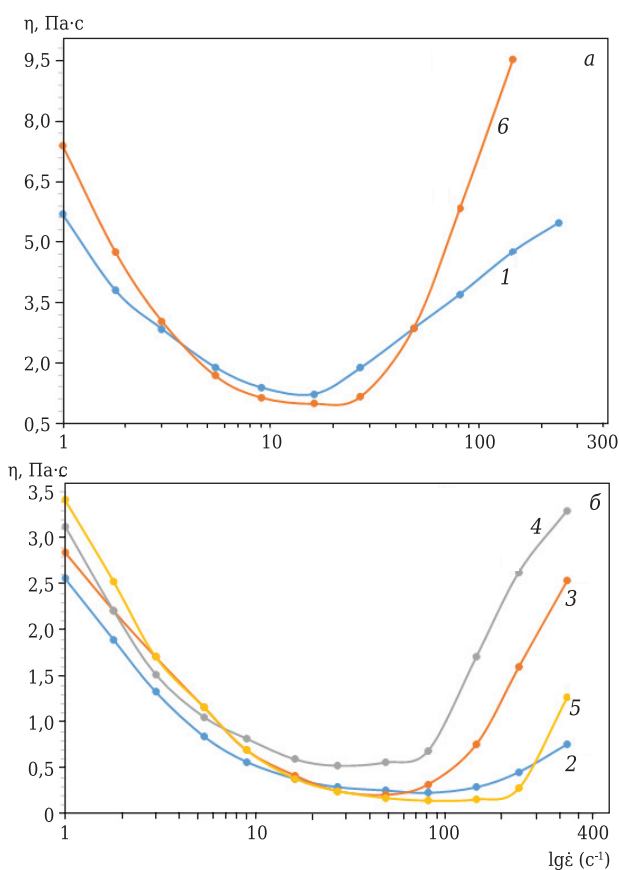


Рис. 4. Влияние градиента скорости сдвига $lg \dot{\epsilon}$ на эффективную вязкость η ВКВС композиционного состава; цифры на кривых — номера составов (см. таблицу)

Состав и основные характеристики ВКВС и отливок из них

Состав*	Дисперсность SiC		ВКВС				Отливки (120 °С)	
	размер частиц, мкм	d_m , мкм	ρ , г/см ³	pH	ВУ, °Е	d_m , мкм	$P_{отк}$, %	$\rho_{жж}$, г/см ³
1	—	—	2,76	7,70	18,0	9,0	16,0	2,96
2	3–9	5,7	2,62	8,90	12,0	8,1	16,5	2,92
3	3–100	27,4	2,64	8,85	10,0	10,9	16,5	2,90
4	30–100	57,0	2,65	8,90	9,0	11,1	16,0	2,93
5	120–200	150,0	2,64	9,00	5,3	13,1	14,2	2,98
6	3–200	90,0	2,66	9,20	20,0	16,2	18,0	2,77

* Составы: 1 — исходный на основе ВКВС боксита; 2–5 — с добавкой 10 % SiC; 6 — с добавкой 30 % SiC.

пределах 10–100 с⁻¹. Превышение этих значений сопровождается существенным ростом η , свидетельствующим о дилатансии ВКВС. Максимальными значениями η характеризуется ВКВС исходного состава (кривая 1) и состава с 30 % SiC (кривая 6).

На рис. 5 показаны зависимости показателей усадки или роста и изменения массы образцов от температуры их обжига с выдержкой 5 ч. Уже при $T_{\text{обж}} = 1000$ °C в образцах всех составов наблюдается усадка. При этом максимальные ее значения (0,3 %) характерны для образцов исходного состава 1; у образцов с добавкой SiC показатели Y_L находятся в пределах 0,08–0,20 %. При $T_{\text{обж}} = 1200$ °C Y_L изменяется незначительно. Существенный рост образцов отмечается после обжига при 1300 °C. У образцов исходного состава (кривая 1) значения $P = 0,61$ %. Минимальные показатели P при этом (0,07–0,36 %) характерны для образцов, содержащих SiC с d_m 5,7 и 27,4 мкм (кривые 2 и 3). У образцов с добавками SiC с $d_m = 57$ мкм (кривая 4) и более крупного зернистого SiC (кривая 5) значения P составляют 0,83 и 0,7 % соответственно. У образцов с 30 % добавки SiC полидисперсного состава отмечаются средние показатели роста (0,5 %). При повышении $T_{\text{обж}}$ до 1400 °C у образцов составов 1 и 6 наблюдается уменьшение значений P , что свидетельствует о протекании процесса спекания. У образцов всех составов с добавкой 10 % SiC отмечается заметный (кривые 2, 3) или существенный (кривые 4, 5) рост.

Из рис. 5, б следует, что у образцов исходного состава 1 (кривая 1) изменения массы образцов Δm при 1400 °C составляют 0,4 %. У образцов составов 2–5 с 10 % добавки SiC при $T_{\text{обж}} > 1200$ °C показатели прироста массы возрастают с увеличением дисперсности SiC. У образцов, обожженных при 1300 °C и содержащих 10 % SiC (кривые 2–5), наблюдается закономерное влияние дисперсности SiC на показатель Δm , который у образцов составов 3–5 постепенно уменьшается от 1,0 до 0,12 %. При максимальной $T_{\text{обж}} = 1400$ °C у образцов с повышенной крупностью частиц (кривые 5 и 6) значения Δm существенно увеличиваются (до 0,48 и 1,96 % соответственно). Между тем у образцов, содержащих тонкодисперсный SiC (кривые 2 и 3), после $T_{\text{обж}} = 1400$ °C наблюдается заметное (до 0,8 %) уменьшение показателей Δm . Это, по всей видимости, обусловлено следующим. Как следует из рис. 6, а, у образцов составов 2 и 3 уже при $T_{\text{обж}} = 1300$ °C существенно снижаются значения $P_{\text{отк}}$, которые уменьшаются при $T_{\text{обж}} = 1400$ °C до 6,3 и 8,5 % соответственно. Эти значения существенно ниже, чем у образцов составов 4 и 5 (14,6 и 13,6 % соответственно). Между тем показатели пористости и поровая структура материалов существенно влияют на кинетику окисления SiC. Известно, что уменьшение по-

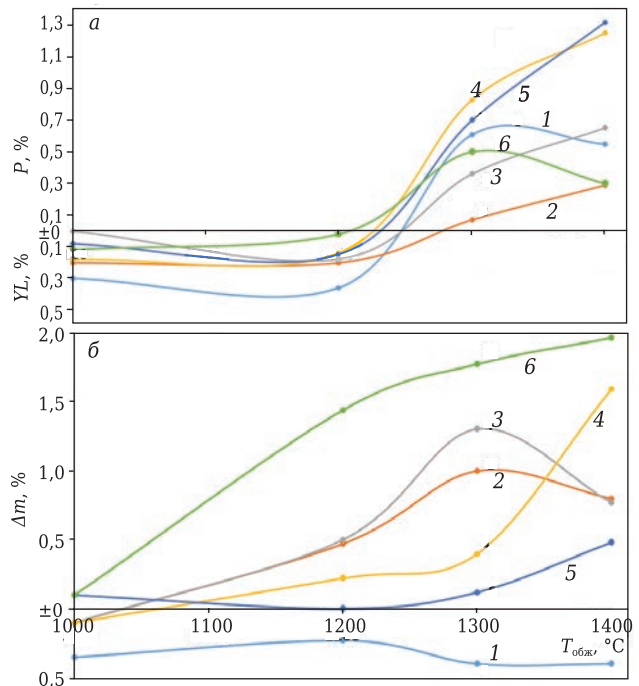


Рис. 5. Влияние $T_{\text{обж}}$ на показатели усадки Y_L или роста P образцов (а) и изменения массы Δm образцов (б); цифры на кривых — номера составов (см. таблицу)

ристости существенно снижает степень окисления SiC [4].

Вполне закономерно, что при всех температурах обжига наибольшим Δm (см. рис. 5, б) характеризуются составы с максимальным (30 %-ным) содержанием полидисперсного SiC с размерами частиц от 3 до 200 мкм. Уже при $T_{\text{обж}} = 1200$ °C показатель Δm материала этого состава почти в 3 раза выше, чем у образцов составов 2 и 3. Относительное замедление Δm при $T_{\text{обж}} = 1400$ °C по сравнению с 1300 °C (1,96 % по сравнению с 1,77 %) обусловлено резким уменьшением $P_{\text{отк}}$ при максимальной температуре обжига (до 3,4 % по сравнению с 14 % при $T_{\text{обж}} = 1300$ °C).

При анализе рис. 5 следует учитывать важную особенность SiC-содержащих материалов: окисление SiC с переходом в SiO_2 сопровождается существенным приростом массы и увеличением объема. Вследствие того, что молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{SiC} = 1,50$, масса образовавшегося SiO_2 при полном окислении SiC в 1,5 раза выше, чем у исходного SiC [4]. Кроме того, истинная плотность образовавшегося при этом SiO_2 в виде кристобалита (2,32 г/см³) значительно ниже, чем у исходного SiC (3,21 г/см³). Таким образом, вследствие снижения истинной плотности (на 38 %) и полнотного роста объема при окислении SiC при полном переходе SiC в SiO_2 объем материала увеличивается в 2,07 раза. Согласно [4, с. 175], «переход SiC в SiO_2 приводит к необратимому увеличению объема в ~ 2,1 раза».

Между тем у огнеупоров системы Al_2O_3 – SiO_2 – SiC отмеченный рост объема может быть еще более значительным. Это обусловлено тем, что при окислении SiC образовавшийся SiO_2 в форме кристобалита при определенных температурах вступает во взаимодействие с Al_2O_3 , что сопровождается образованием вторичного муллита с истинной плотностью $3,15 \text{ г/см}^3$. Этот показатель примерно на 5,5 % ниже усредненной плотности исходного Al_2O_3 ($4,0 \text{ г/см}^3$) и SiO_2 ($2,32 \text{ г/см}^3$). Вследствие этого суммарный рост объема исходного SiC может увеличиться в 2,18 раза.

В связи с изложенным можно предположить, что процесс образования вторичного муллита в изученных системах можно условно разделить на два этапа. На первом этапе в интервале 1200 – 1400°C осуществляется ранее изученный [13–15] процесс муллитизации за счет взаимодействия преимущественно высокодисперсного плавленного кварца с Al_2O_3 боксита или корунда, на втором этапе (1400 – 1500°C) — SiO_2 в виде кристобалита с Al_2O_3 , который в изученных системах находится в избытке.

Исходя из данных по содержанию SiC в изученных материалах (10 и 30 % SiC), можно предположить, что при полном переходе SiC в SiO_2 прирост массы образцов составит 5 и 15 % соответственно и по этому показателю (см. рис. 5, б) можно ориентировочно вычислить долю SiC , перешедшего в SiO_2 . При этом допол-

нительно следует учитывать и компенсацию предшествующих потерь массы при прокаливании ($\sim 0,3\%$ для образцов с 10 % SiC и $0,2\%$ для образцов с 30 % SiC). Исходя из изложенного, ориентировочные показатели доли окисленного SiC в образцах составов 2 и 3 после обжига при 1400°C составит 20 %, состава 4 36 %, состава 5 16 %, состава 6 14 %. Как следует из рис. 5, б, максимальные показатели прироста массы (1,96 %) при $T_{\text{обж}} = 1400^\circ\text{C}$ отмечаются у образцов с 30 %-ным содержанием полидисперсного SiC , а минимальные ($-0,48\%$) у образцов, содержащих 10 %-ную добавку относительно крупнозернистого SiC .

Как отмечено в публикации [4, с. 188], на окисляемость SiC в карбидкремниевых огнеупорах на кремнеземистой связке значительно влияют пористость и газопроницаемость материала. Поэтому относительно низкие показатели прироста массы образцов составов 2 и 3 можно объяснить значительным их спеканием уже при 1300°C , что, как это следует из рис. 6 (кривые 2 и 3), сопровождается существенным уменьшением пористости. На рис. 6 показана зависимость показателей $P_{\text{отк}}$ и $\rho_{\text{каж}}$ от $T_{\text{обж}}$ для образцов всех составов. Повышение $T_{\text{обж}}$ образцов всех составов от 1000 до 1200°C не приводит к существенному изменению их $P_{\text{отк}}$; существенное уменьшение (кривые 2, 3) или увеличение $P_{\text{отк}}$ (кривые 1, 4, 5) наблюдается при $T_{\text{обж}} = 1300^\circ\text{C}$. Если максимальные значения $P_{\text{отк}}$ при этом отмечаются у образцов исходного состава 1 (16,9 %), то минимальные показатели (7,2 %) — у образцов с 10 % высокодисперсного SiC (кривая 2). Относительно низкое значение $P_{\text{отк}}$ (9,7 %) характерно также для образцов с $d_m = 27,4 \text{ мкм}$ (кривая 3). Показатели $P_{\text{отк}}$ образцов с SiC других составов (кривые 4, 5) достаточно близки и находятся в интервале 14,5–15,4 %. Повышение $T_{\text{обж}}$ до 1400°C не приводит к существенному снижению $P_{\text{отк}}$ образцов всех составов (кривые 1–5). Исключение составляют образцы с 30 % полидисперсного SiC (кривая 6); у этого состава отмечается резкое (до 3,4 %) снижение $P_{\text{отк}}$.

Аналогично данным по $P_{\text{отк}}$ (см. рис. 6, а) показатели $\rho_{\text{каж}}$ (см. рис. 6, б) после $T_{\text{обж}}$ 1000 и 1200°C образцов всех составов характеризуются близкими значениями. Существенное снижение $\rho_{\text{каж}}$ отмечается при $T_{\text{обж}} = 1300^\circ\text{C}$; при этом у всех образцов с 10 % SiC значения $\rho_{\text{каж}}$ находятся в достаточно узком интервале ($2,86$ – $2,96 \text{ г/см}^3$). Значительно меньшие значения $\rho_{\text{каж}}$ характерны для образцов с 30 % SiC (кривая 6), что обусловлено большим содержанием SiC с пониженной истинной плотностью.

На рис. 7 показаны зависимости $\sigma_{\text{изг}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ образцов от $T_{\text{обж}}$. Уже после $T_{\text{обж}} = 1000^\circ\text{C}$ образцы характеризуются довольно высокими значениями как $\sigma_{\text{изг}}$ (50 – 100 МПа), так и $\sigma_{\text{сж}}$

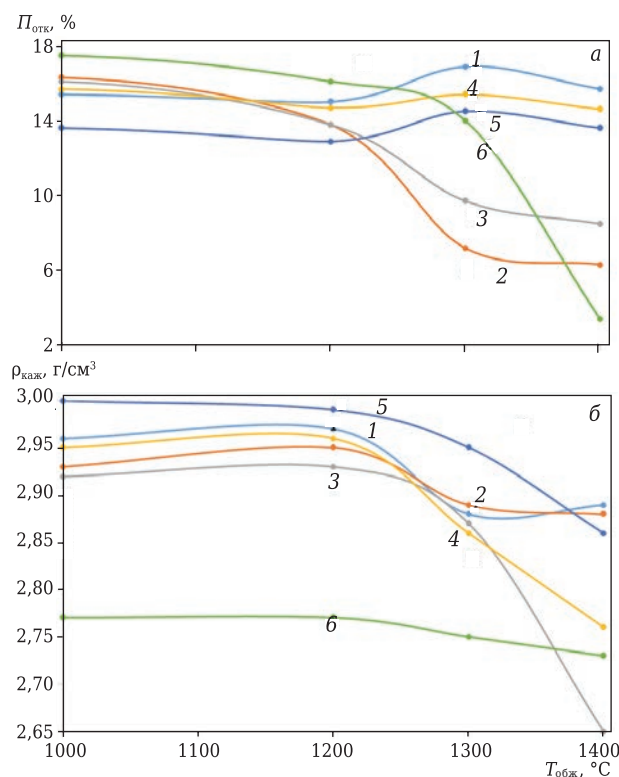


Рис. 6. Влияние $T_{\text{обж}}$ на $P_{\text{отк}}$ (а) и $\rho_{\text{каж}}$ (б) образцов; цифры на кривых — номера составов (см. таблицу)

(180–280 МПа). Максимальными значениями $\sigma_{изг}$ после $T_{обж}$ 1000 и 1200 °С (от 90 до 132 МПа) характеризуются образцы с 10 % тонкодисперсного SiC (кривые 2, 3). При $T_{обж} = 1200$ °С эти данные даже несколько выше, чем у образцов исходной ВКВС (118 МПа). Минимальными значениями $\sigma_{изг}$ при всех $T_{обж}$ характеризуются образцы составов 5 и 6 ($\sigma_{изг} = 50\div 75$ МПа). После обжига при 1300 °С $\sigma_{изг}$ образцов (кривые 1–4) характеризуются довольно близкими значениями (105–120 МПа). Если у исходных образцов (кривая 1) при повышении $T_{обж}$ до 1400 °С $\sigma_{изг}$ остается постоянным (122 МПа), то у образцов составов 2–4 $\sigma_{изг}$ существенно уменьшается (80–94 МПа). Из анализа зависимости $\sigma_{изг}$ от $T_{обж}$ для образцов составов 2–3 (см. рис. 7) следует, что для них характерно повышение $\sigma_{изг}$ до $T_{обж}$ 1200 °С и снижение при $T_{обж}$ 1300 и 1400 °С. Показатели $\sigma_{сж}$ образцов всех составов после обжига при 1200 °С достаточно высоки и находятся в пределах 200–425 МПа. Значительно высокие показатели $\sigma_{сж}$ для всех составов фиксируются после обжига при 1300 °С. При дальнейшем повышении $T_{обж}$ до 1400 °С $\sigma_{сж}$ состава 1 увеличивается до 742 МПа; у составов с SiC фиксируются как снижение $\sigma_{сж}$ (составы 2, 3, 5), так и повышение $\sigma_{сж}$ (составы 4, 6).

На основании анализа изменения линейных размеров и зависимости $\sigma_{изг}$ от $T_{обж}$ на рис. 8 показана взаимосвязь показателей $\sigma_{изг}$ с линейными изменениями образцов, содержащих 10 % SiC с d_m 5,7 и 57 мкм, при обжиге в интервале 1000–1400 °С. Как следует из рис. 8, отмеченная закономерность связана с тем, что для интервала I характерно спекание, сопровождаемое небольшой усадкой, уменьшением $P_{отк}$ и значительным $\sigma_{изг}$. В интервале II отмечается рост, обусловленный муллитизацией материала и окислением SiC. При этом, несмотря на значительное уменьшение пористости, показатели $\sigma_{изг}$ заметно уменьшаются.

Таким образом, проведен анализ предшествующих исследований в области получения SiC-содержащих суспензий в технологии огнеупорных материалов композиционных составов в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. Проведены исследования влияния температуры обжига на свойства материалов, полученных из ВКВС композиционного состава в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$. При этом содержание SiC различной дисперсности в этих ВКВС составляло 10 и 30 %. Заметное увеличение массы образцов, обусловленное окислением SiC, отмечено при $T_{обж}$ 1200 °С и значительное — при 1300–1400 °С. Максимальные значения $\sigma_{изг}$ (110–130 МПа) достигнуты при $T_{обж} = 1200$ °С. Показатели $\sigma_{сж}$ образцов всех составов после обжига при 1200 °С составили 200–425 МПа.

(Продолжение следует)

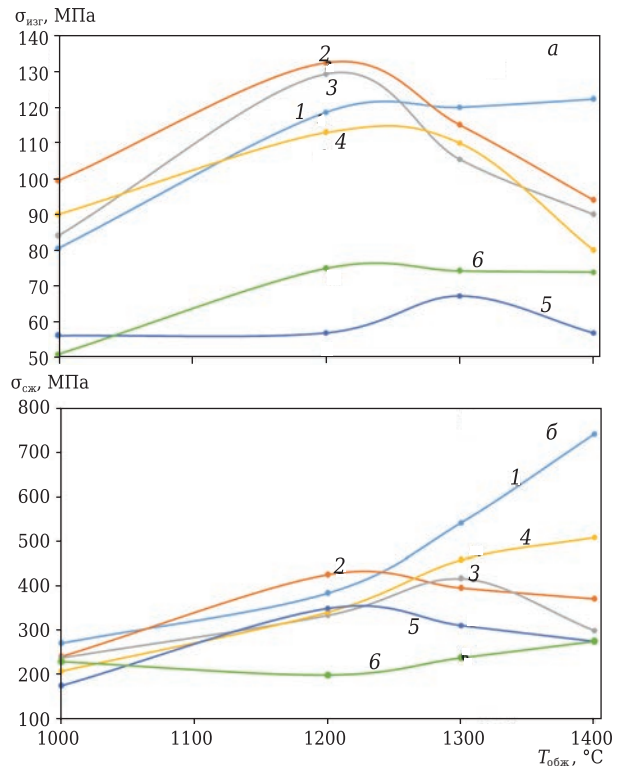


Рис. 7. Влияние $T_{обж}$ на $\sigma_{изг}$ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) образцов; цифры на кривых — номера составов (см. таблицу)

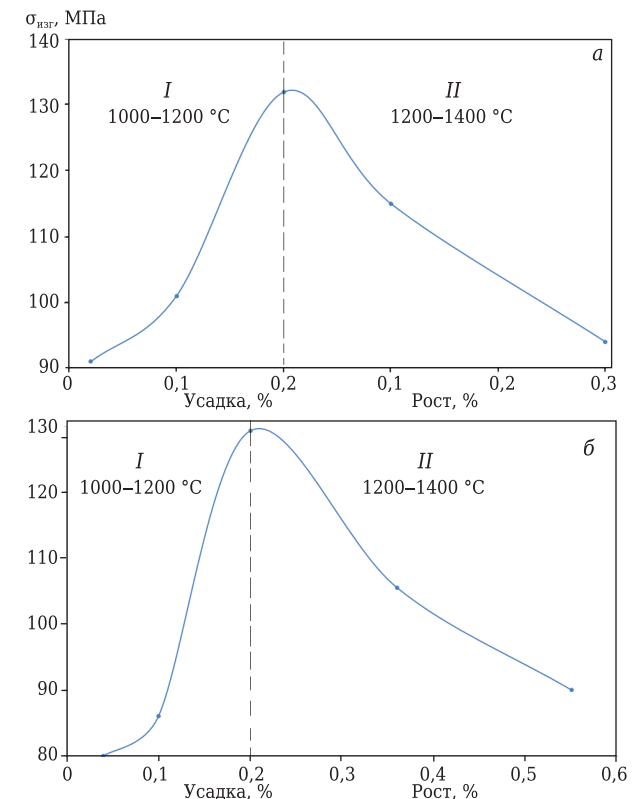


Рис. 8. Взаимосвязь показателей $\sigma_{изг}$ с линейными изменениями образцов, содержащих 10 % SiC с $d_m = 5,7$ мкм (а) и $d_m = 57$ мкм (б), при обжиге в интервале 1000–1400 °С: I — интервал усадки; II — интервал роста

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. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 215 с.
3. **Алленштейн, И.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / И. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
4. **Кайнарский, И. С.** Карборундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.
5. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. в 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 668 с.
7. **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.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 3. — P. 104–108.
8. **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.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.
9. **Пивинский, Ю. Е.** ВКВС и керамобетоны. Основные этапы развития / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2003. — № 2. — С. 28–39.
- Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) and ceramic castables. Stages in research and development / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 152–160.
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 // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.
11. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в

- силикатном материаловедении : избр. тр. в 3 т. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
12. **Pivinskii, Yu. E.** Unshaped and shaped refractories based on and highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) / Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov // Stahl und Eisen. — 2001. Special. September. — P. 133 (44th International Colloquium on Refractories).
 13. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 9. Получение и свойства смешанных ВКВС состава: плавный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем. Дилатометрические исследования материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. Ю. Колотов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 39–45.
 - Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 9. Preparation and properties of mixed HCBS composition: fused bauxite-corundum, quartz glass, reactive alumina. Dilatometric study of materials based on them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. Yu. Kolobov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 103–108.
 14. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 10. Влияние температуры обжига на свойства материалов, полученных на основе ВКВС смешанного состава: плавный бокситокорунд, кварцевое стекло, реактивный глинозем / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, А. М. Гороховский, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 37–43.
 - Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 10. Effect of firing temperature on properties of materials prepared based on mixed composition HCBS from fused bauxite-corundum, quartz glass, and reactive alumina / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, A. M. Gorokhovskii, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 227–232.
 15. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 11. ВКВС композиционного состава: плавный корундобоксит, спеченный боксит, кварцевое стекло и некоторые свойства материалов на их основе / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 57–63.
 - Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 11. Composite composition HCBS (fused corundum-bauxite, sintered bauxite, quartz glass) and some properties of materials based upon them / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 450–456.
 16. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Исходные материалы, свойства и классификация / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1987. — № 4. — С. 8–20.
 - Pivinskii, Yu. E.** Highly concentrated ceramic binding suspensions. Raw materials properties and classification / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1987. — Vol. 28, № 3/4. — P. 179–190.

17. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 270 с.
18. **Дякин, П. В.** Реологические и физико-химические свойства ВКВС и керамобетонов в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский // Фундаментальные исследования и новые технологии в строительном материаловедении : тез. докл. Всесоюз. конф., Белгород, 1989. Ч. 2. — С. 34, 35.
19. **А. с. 1638970 СССР.** Керамобетонная масса для вибролитья / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан [и др.] ; заявл. 03.05.89 ; опубл. 01.12.90.
20. **А. с. 1658590 СССР.** Сырьевая смесь для получения высококонцентрированной суспензии / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Н. А. Давыдов [и др.] ; заявл. 26.07.89 ; опубл. 22.02.91.
21. **А. с. 1715771 СССР.** Способ получения безобжиговой керамики / П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Ф. С. Каплан [и др.] ; заявл. 25.12.89 ; опубл. 01.11.91.
22. **Пивинский, Ю. Е.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 3. Реотехнологические свойства формовочных систем для получения карбидкремниевых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 32–36.
- Pivinskii, Yu. E.** Cast (Self-Flow) ceramic castables. 3. Rheotechnological properties of molding systems for fabrication of silicon carbide ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2000. — Vol. 41, № 11. — P. 401–404.
23. **Скуратов, М. А.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокарбидкремниевых керамобетонов / М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 1. — С. 25–31.
- Skuratov, M. A.** Cast (self-flow) ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullite-silicon carbide ceramic castables / M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.
24. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и вяжущие свойства высокоглиноземистых суспензий / Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин // Огнеупоры. — 1981. — № 5. — С. 48–52.
- Pivinskii, Yu. E.** Rheological and binding properties of high-alumina suspensions / Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin // Refractories. — 1981. — Vol. 22, № 3/4. — P. 292–297.
25. **Oliveira I. R.** Deflocculation of Al_2O_3-SiC suspensions / I. R. Oliveira, P. Sepulveda, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2001. — Vol. 80, № 2. — P. 47–53.
26. **Пивинский, Ю. Е.** Реологические и технологические свойства смешанных суспензий на основе огнеупорных компонентов / Ю. Е. Пивинский, А. И. Наценко // Огнеупоры. — 1974. — № 11. — С. 49–55.
- Pivinskii, Yu. E.** Rheological and technological properties of mixed suspensions of refractory components / Yu. E. Pivinskii, A. I. Natsenko // Refractories. — 1974. — Vol. 15, № 11/12. — P. 710–716.
27. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические особенности технологии муллитокорундовых материалов / В. Т. Шмурадко, О. В. Роман, А. Ф. Ильющенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 7. — С. 3–10.
28. **Дороганов, В. А.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина // Новые огнеупоры. — 2010. — № 8. — С. 50–52.
- Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / V. A. Doroganov, Yu. N. Trepalina // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.
29. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидкремниевых состава / В. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, Е. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 4. — С. 156–160.
30. **Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / В. А. Дороганов, Н. А. Перетоккина, Е. А. Дороганов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 9. — С. 44–47.
- Doroganov, V. A.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.
31. **Зайцев, С. В.** Исследование свойств наносодержащих искусственных керамических вяжущих в системе $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 32–36.
- Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binder properties in the system $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 5. — P. 526–530.
32. **Зайцев, С. В.** Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокарбидкремниевых состава и композитов на их основе / С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 46–49.
- Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binders of mullite-silicon carbide composition and composites based on them / S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 109–112.
33. **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. ■

Получено 19.04.17

© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, 2018 г.

Хуан Жунь¹, Цянь Син¹, Ли Сяодун¹, Лю Пэншэн¹, Чжан Цзиньчжу² (✉)

¹ Университет провинции Гуйчжоу, отделение материаловедения и металлургии, г. Гуйян, Китай

² Главная лаборатория металлургического инжиниринга и процессов энергосбережения провинции Гуйчжоу, г. Гуйян, Китай

УДК 666.76:621.745.35].017:620.178.16(510)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ШЛАКА С ОГНЕУПОРОМ ПРИ ПЛАВКЕ ИЛЬМЕНИТА: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Изучали взаимодействие шлака, образующегося при выплавке титана в электропечи на Паньчжихуанском металлургическом заводе, с четырьмя типами широко применяемых огнеупоров (периклазовые и периклазоуглеродистые изделия, корундовый бетон и SiC-бетон). Эксперимент проводили в электропечи, степень коррозии огнеупоров титановым шлаком рассчитывали с применением программы FactSage. Термодинамические расчеты показали, что при взаимодействии SiC-бетона с титановым шлаком образуется TiC с высокой температурой плавления, который препятствует глубокому проникновению шлака в огнеупор и обладает хорошей эрозионной стойкостью. Огнеупорные материалы по стойкости к эрозии под воздействием титанового шлака можно расположить в следующем ряду: SiC-бетон → периклазоуглеродистые изделия → периклазовые изделия → корундовый бетон. Теоретические расчеты совпадают с экспериментальными данными.

Ключевые слова: титановый шлак, эрозия, программа FactSage, термодинамическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Электропечь мощностью 25000 кВ·А для плавки титанового шлака на Паньчжихуанском металлургическом заводе, разработанная в Китае в 2000 г., является одной из самых крупных в Азии. В процессе плавки ильменитовый концентрат и твердый восстановитель (например, антрацитовый уголь или кокс) смешиваются в определенной пропорции для восстановления расплава. Причем оксид железа восстанавливается до металлического железа выборочно, а оксид титана обогащается в шлаке. После разделения шлака и железа получают титановый шлак и побочный продукт — металлическое железо. Содержание TiO₂ в титановом шлаке составляет 75–85 %, и поскольку TiO₂ является амфотерным оксидом, он обладает высокой химической активностью, вступая в реакцию почти со всеми металлами и неметаллами. Поэтому подобрать огнеупорные материалы для футеровки электропечей для плавки титанового шлака достаточно сложно.

Некоторые ученые исследовали эрозию огнеупоров в шлаке доменной печи, содержащем

титан [1–4], и в электропечи для плавки титанового шлака [5–7]. Результаты показали, что FeO образует легкоплавкие соединения, которые повреждают футеровку печи, в то время как материалы с высокой температурой плавления защищают футеровку от эрозии. Исследовали также эрозию углеродистых [8] и периклазоуглеродистых изделий [9–12] при воздействии на них шлака, не содержащего титан, однако сведений по эрозии футеровки электропечей при воздействии на нее титанового шлака немного. Некоторые исследователи [13, 14] изучали влияние фосфорсодержащего стального шлака на эрозию MgO–CaO-материала с применением термодинамического фазового равновесия. Таким образом, можно утверждать, что особую важность приобретают исследования эрозии футеровки электропечей под воздействием титанового шлака. Результаты этих исследований — ключ к решению задачи повышения срока службы футеровки электропечей.

Авторы настоящей статьи исследовали эрозию периклазовых и периклазоуглеродистых изделий, а также корундового и SiC-бетона при воздействии на них титанового шлака.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Химический состав промышленного титанового шлака, мас. %: TiO₂ 78,00, FeO 5,98, CaO 1,05, SiO₂ 5,96, Al₂O₃ 3,27, MgO 5,03. Характеристика иссле-



Чжан Цзиньчжу
E-mail: jzzhang@gzu.edu.cn

Таблица 1. Характеристика исследуемых огнеупорных изделий и бетонов

Показатели	Корундовый бетон	Периклазовые изделия	SiC-бетон	Периклазоуглеродистые изделия
Химический состав, мас. %:				
Al ₂ O ₃	91,31	1,16	8,63	–
Fe ₂ O ₃	0,18	1,97	1,36	–
MgO	6,28	91,86	–	78,26
SiC	–	–	74,26	–
C	–	–	–	15,45
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	26,8	45,7	58,7	42,8
при изгибе	5,8	10,4	14,5	12,6
Температура начала размягчения под нагрузкой t _{0,6} , °C	>1600	1550	>1600	–
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,93	2,92	2,84	2,96
Пористость, %	15	18	16	3,8
Линейная усадка (1500 °C, 3 ч), %	0,2	0,02	0,4	–
Огнеупорность, °C	>1790	>1790	–	–

дуемых огнеупорных изделий и бетонов представлена в табл. 1. Условия, при которых проводили расчеты эрозии огнеупорных материалов с применением программы FactSage: масса образца огнеупора 100 г, при каждом расчете масса образца титанового шлака 10 г, количество шлака от 0 до 200 г, температура испытаний от 1550 до 1700 °C; α — соотношение масс титанового шлака, г, и огнеупорного материала, г, в пределах 0–2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Периклазовые изделия

На рис. 1 показана эрозия периклазовых изделий титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °C периклазовое изделие достигает равновесия после высокотемпературной реакции, основные фазы: MgO, форстерит (Mg₂SiO₄),

шлак и титановая шпинель (Mg, Fe, Al, Ti)₃O₄ (TiSp). Количество MgO постепенно уменьшается по мере увеличения содержания шлака, а также по мере постепенного увеличения соотношения масс MgO, форстерита, шлака и TiSp. Кроме того, различное соотношение между шлаком и периклазовым изделием разного качества дает неодинаковые результаты: при α > 1,4 полностью растворяется MgO, при α > 1,5 — форстерит. По мере дальнейшего постепенного увеличения α также постепенно повышается содержание TiSp и шлака. При α = 2,0 система все еще существует в виде шлака и TiSp, форстерит полностью исчезает при 1600 °C. При α > 1,6 количество TiSp невелико, а при достижении температуры 1700 °C в системе остаются только шлак и MgO. И, наконец, при α > 1,7 в системе присутствует только шлак, а периклазовое изделие полностью растворяется.

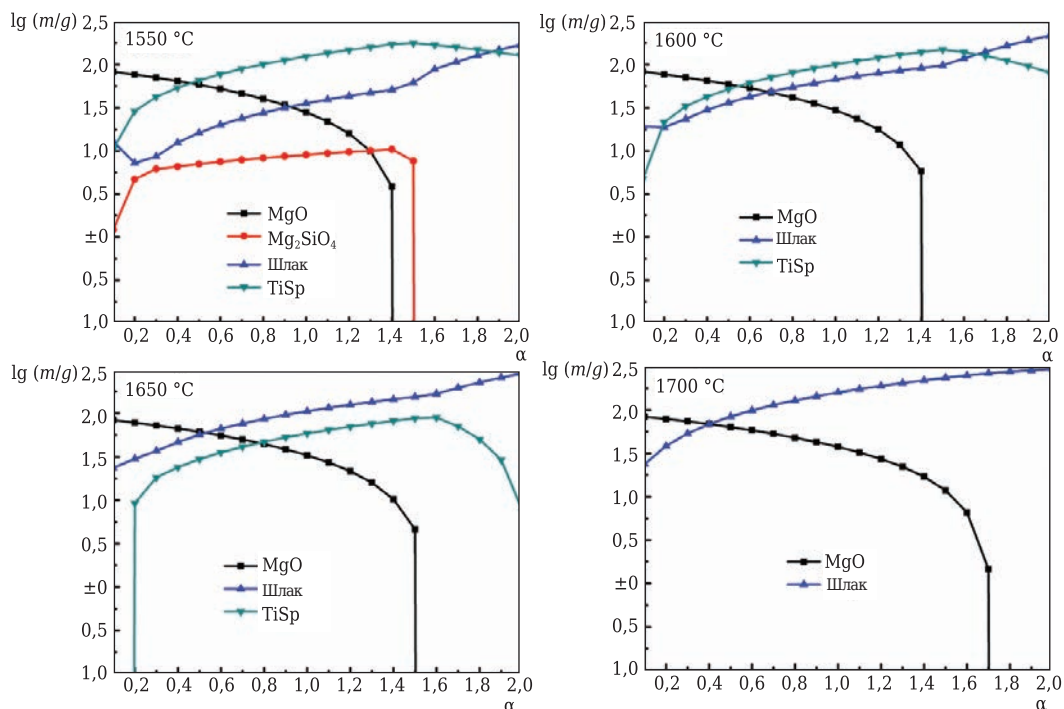


Рис. 1. Эрозия периклазового изделия титановым шлаком при различных температурах

Периклазоуглеродистые изделия

На рис. 2 показана эрозия периклазоуглеродистого изделия титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °С титановый шлак и периклазоуглеродистое изделие достигают равновесия, основные фазы: MgO, TiC, шлак и TiSp. При возрастании α содержание MgO и TiC постепенно снижается, а TiSp сначала увеличивается, а затем уменьшается. MgO полностью растворяется при $\alpha > 1,4$, а TiC полностью исчезает при $\alpha > 1,7$. По мере того как α продолжает увеличиваться, содержание шлака растет. При 1550 °С α масс шлака и периклазоуглеродистого изделия достигает уровня выше 1,5. Как следствие, исчезают MgO и TiC. При $\alpha = 2,0$ система продолжает существовать в виде TiSp и шлака. При 1600 °С и $\alpha > 1,8$ в системе сохраняется только шлак, а все остальные фазы подвергаются воздействию эрозии и растворяются. По мере повышения температуры эта тенденция становится все более явной. При 1700 °С и $\alpha > 1,4$ в системе остается только шлак, а периклазоуглеродистое изделие растворяется. По данным термодинамического моделирования, периклазоуглеродистое изделие в конечном счете разрушается.

Корундовый бетон

На рис. 3 показана эрозия корундового бетона титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °С корундовый бетон достигает равновесия после высокотемпературной реакции с титановым шлаком, основные фазы: Al_2O_3 , $Al_6Si_2O_{13}$ и шлак. По мере увеличения α шлака и

корундового бетона содержание Al_2O_3 и $Al_6Si_2O_{13}$ постепенно снижается, а шлака увеличивается. $Al_6Si_2O_{13}$ полностью растворяется при $\alpha > 0,3$. При 1600 °С соотношение масс становится выше 0,1, а $Al_6Si_2O_{13}$ полностью растворяется. При $\alpha > 1,8$ Al_2O_3 полностью растворяется. Выше 1650 °С и после введения добавки титанового шлака в системе остаются только шлак и Al_2O_3 . По мере увеличения α корундовый бетон подвергается быстрой эрозии.

SiC-бетон

На рис. 4 показана эрозия SiC-бетона титановым шлаком при различных температурах. При 1550 °С SiC-бетон достигает равновесия после высокотемпературной реакции с титановым шлаком. Основная фаза состоит из Al_2O_3 , $Al_6Si_2O_{13}$, SiC, SiO_2 , TiC, FeSi и шлака. При увеличении α содержание $Al_6Si_2O_{13}$ и SiC постепенно снижается, а других компонентов — постепенно увеличивается. С учетом того что SiC восстанавливает титановый шлак и образует SiO_2 , его содержание увеличивается по мере роста количества титанового шлака. Когда соотношение масс титанового шлака и SiC-бетона достигает 0,7, $Al_6Si_2O_{13}$ полностью растворяется; скорость растворения $Al_6Si_2O_{13}$ возрастает по мере роста температуры. При 1650 °С SiO_2 полностью растворяется, а содержание TiC, FeSi и шлака, наоборот, постепенно увеличивается, особенно при росте количества титанового шлака. При 1700 °С и $\alpha = 2,0$ TiC, FeSi и шлак остаются в системе. Это указывает на то, что материал, который образуется в процессе эрозии SiC-бетона при воздействии титанового шлака, обладает высокой

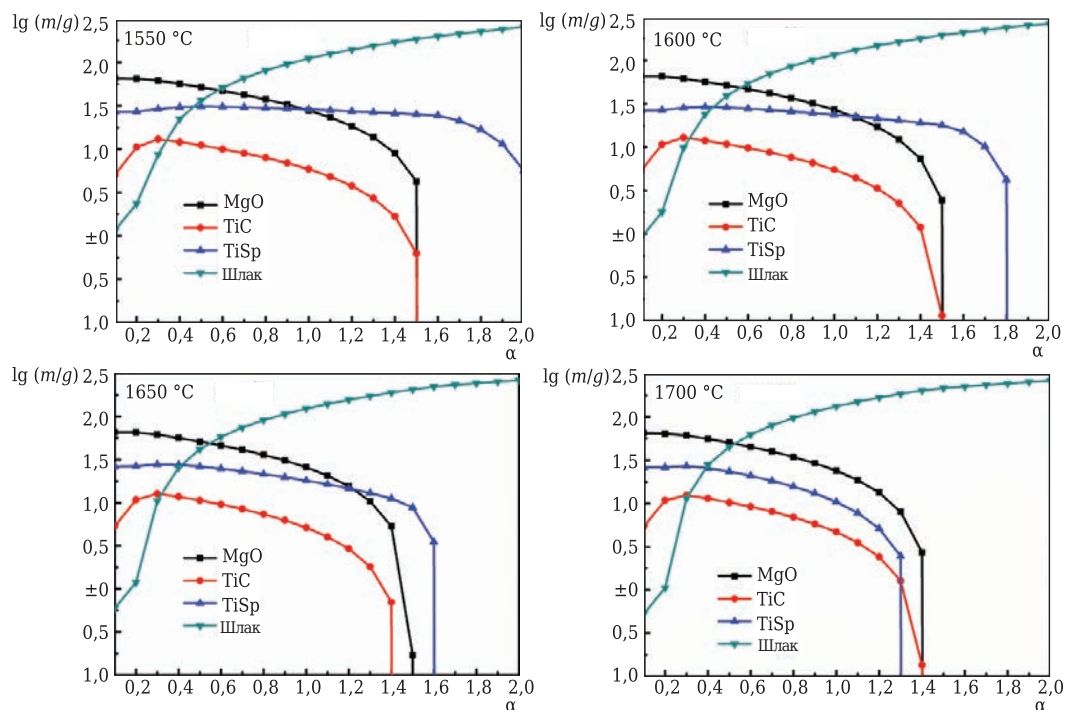


Рис. 2. Эрозия периклазоуглеродистого изделия титановым шлаком при различных температурах

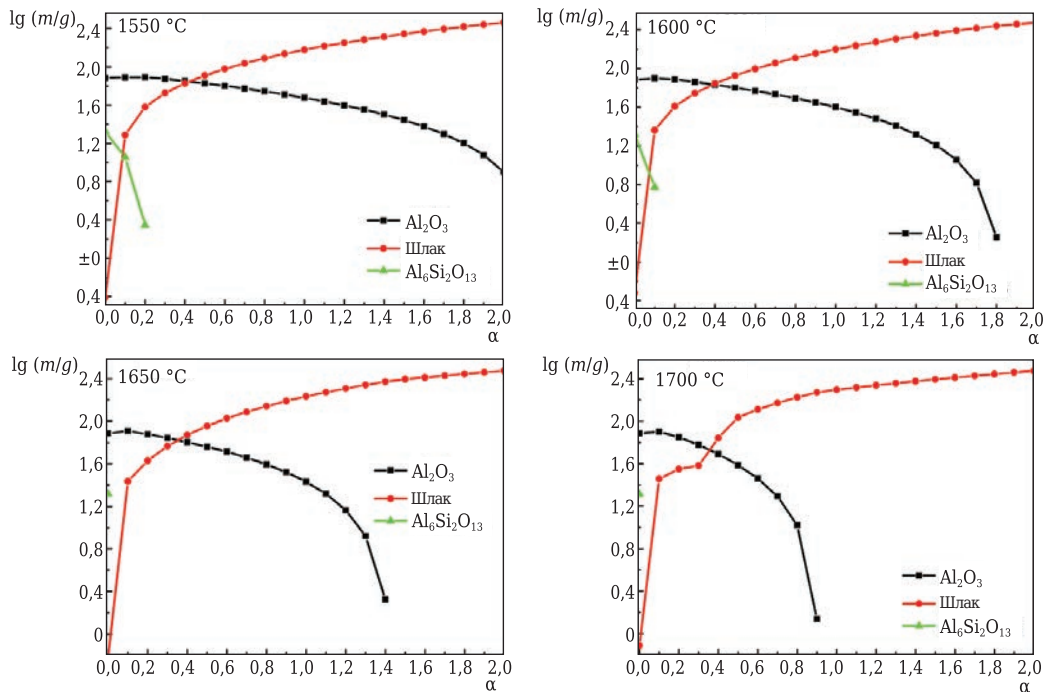


Рис. 3. Эрозия корундового бетона титановым шлаком при различных температурах

температурой плавления и играет определенную роль в эрозионной стойкости футеровки.

Результаты эксперимента

Контрольный образец высокотитанового шлака был измельчен в порошок ($<0,088$ мм). Отдельно были взяты два типа шлака, в них определили количество влаги; отливка из бетона была высушена. Бетон и огнеупорные изделия были

нарезаны на кубики с ребром 60 мм. В центре кубиков были просверлены углубления диаметром 28 и глубиной примерно 30 мм. Образцы высушивали в течение 24 ч при 110 °С. Шлакоустойчивость определяли тигельным методом. В углубление с титановым шлаком было помещено 30 г огнеупора. Образец со шлаком был установлен в высокотемпературную печь и быстро нагрет до контрольной температуры в течение

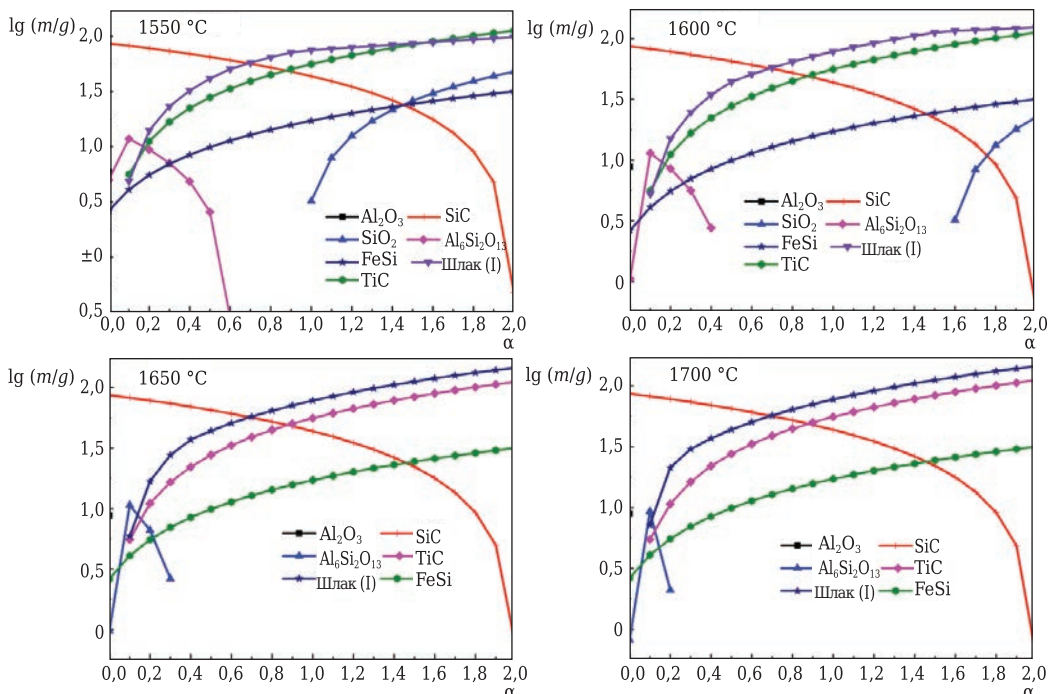


Рис. 4. Эрозия SiC-бетона титановым шлаком при различных температурах

Таблица 2. Описание профиля эрозии огнеупорных образцов

Образец	Описание профиля и эрозии	Скорость эрозии, мм·ч ⁻¹
Корундовый бетон	Структура рыхлая, прочность снижена. В зону разрушения образца проник шлак	—
Периклазовое изделие	Структура плотная. Шлак проник в образец и сплавился с ним	1,46
SiC-бетон	Структура плотная. Шлакоустойчивость хорошая. Шлаковый пояс чистый	0,60
Периклазоуглеродистое изделие	Структура плотная. На поверхности — обезуглероженный слой. Шлаковый пояс чистый	1,33

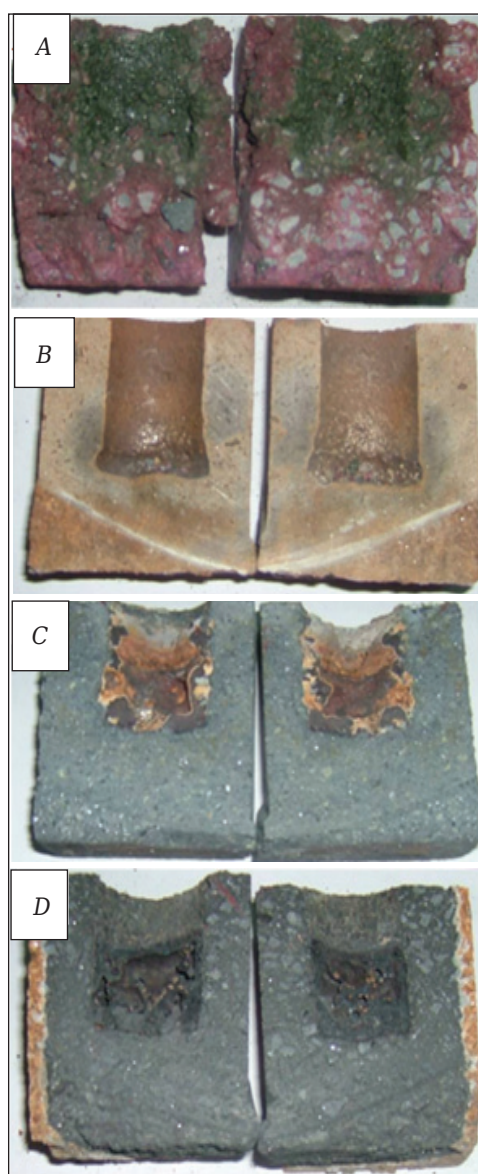


Рис. 5. Профиль эрозии огнеупорного материала при воздействии титанового шлака: А — корундовый бетон; В — периклазовое изделие; С — SiC-бетон; D — периклазоуглеродистое изделие

3 ч. Затем печь была отключена и образец был извлечен из нее после охлаждения. Далее на образце, разрезанном по центру, измеряли ширину подвергнувшегося эрозии участка и рассчитывали скорость эрозии по формуле $(D_2 - D_1)/T$, где D_1 — исходный диаметр углубления со шлаком, мм; D_2 — максимальный диаметр углубления со шлаком после эрозии, мм; T — продолжительность сохранения шлакоустойчивости, ч.

Температура титанового шлака на уровне 1700 °С была взята в качестве контрольной. Титановый шлак был помещен в образец корундового бетона, SiC-бетона, периклазового и периклазоуглеродистого изделий. Образцы были затем помещены в электропечь на 3 ч, температура в печи была на уровне 1700 °С. После охлаждения образцы были вынуты из печи и осмотрены на предмет степени эрозии. Эрозия огнеупорного материала показана на рис. 5 и описана в табл. 2.

Видно, что при 1700 °С наибольшей шлакоустойчивостью обладают SiC-бетон и периклазоуглеродистое изделие, причем у SiC-бетона она выше, чем у периклазоуглеродистого изделия. Таким образом, можно утверждать, что наибольшей шлакоустойчивостью и наименьшей скоростью эрозии обладают SiC-бетоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением программы FactSage рассчитаны показатели стойкости различных огнеупоров к эрозии при воздействии титанового шлака из электропечей при различных температурах и количестве шлака. По шлакоустойчивости исследуемые огнеупоры можно расположить в следующем ряду: SiC-бетоны → периклазоуглеродистые изделия → периклазовые изделия → корундовые бетоны. Теоретические расчеты хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Авторы выражают особую благодарность Государственному фонду естественных наук Китая (грант № 51404080), Фонду научно-технического отдела провинции Гуйчжоу, Кунтай (Гуйчжоу грант J Word No. [2014] 2073) и Докторантуре университета Гуйчжоу (университет Гуйчжоу J Word No. [2013] 37).

Библиографический список

1. Du, H. G. Microstructure analysis of iron corrosion lining of titanium bearing blast furnace slag / H. G. Du, G. T. Xu, R. S. Diao // Iron Steel Vanadium Titanium. — 2002. — Vol. 6, № 2.
2. Du, H. G. Study on erosion of blast furnace slag by blast furnace slag / H. G. Du [et al.] // Iron Steel. — 2003. — Vol. 4, № 1. — P. 56–59.
3. Li, J. Study on the mechanism of slag corrosion and improvement of material properties of blast furnace in Panzhihua Iron & Steel Co. / J. Li. — 2002.
4. Liu, Q.-C. Corrosion resistance of MgO-C refractory to smelting reduction slag containing titania / Q.-C. Liu

- [et al.] // British Corrosion Journal. — 2002. — Vol. 37, № 3. — P. 231–234.
5. **Qin, J.** Melting reduction furnace lining erosion cause analysis and improvement measures / J. Qin [et al.] // Refractory Material. — 2013. — Vol. 4, № 2. — P. 152–154.
6. **Garbers-Craig, A. M.** Slag-refractory interactions during the smelting of ilmenite / A. M. Garbers-Craig, P. C. Pistorius // South African Journal of Science. — 2006. — Vol. 102, № 11/12. — P. 575–581.
7. **Sang, S. B.** Discussion on the furnace lining material of high titanium pellet melting furnace / S. B. Sang [et al.] // Silicate Bulletin. — 2014. — Vol. 6, № 4.
8. **Chen, Y.** Slag line dissolution of MgO refractory / Y. Chen, G. A. Brooks, S. A. Nightingale // Canadian Metallurgical Quarterly. — 2005. — Vol. 8, № 3. — P. 323–330.
9. **Hu, W.** Different matrix combined with the research on corrosion resistance of MgO–C brick for slag / W. Hu [et al.] // Silicate Bulletin. — 2011. — Vol. 6, № 1.
10. **Fan, X. L.** Slag resistance of MgO–C brick with different carbon content / X. L. Fan [et al.] // Journal of Wuhan University of Science and Technology. — 2009. — Vol. 5, № 4. — P. 394–398.
11. **Li, H. C.** Effect of electromagnetic field on corrosion resistance of MgO–C refractories / H. C. Li [et al.] // Journal of silicate. — 2011. — Vol. 6, № 3. — P. 452–457.
12. **Muñoz, V.** Slag corrosion of alumina-magnesia-carbon refractory bricks: experimental data and thermodynamic simulation / V. Muñoz, S. Camelli, A. G. T. Martinez // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 5. — P. 4562–4569.
13. **Chen, Z. Y.** Analysis of the corrosion of MgO–CaO materials by the phase diagram / Z. Y. Chen // J. Metals. — 1983. — Vol. 8, № 2. — P. 62–69.
14. **Berjonneau, J.** The development of a thermodynamic model for Al_2O_3 –MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags / J. Berjonneau, P. Prigent, J. Poirier // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 623–635. ■

Получено 24.07.17

© Хуан Жунь, Цянь Син, Ли Сяодун,
Лю Пэншэн, Чжан Цзиньчжу, 2018 г.

Пер. — С. Н. Клявлиная
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

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

Т. А. Вареникова, Е. Н. Гокова, К. Т. Н. В. А. Дороганов (✉),
К. Т. Н. Е. А. Дороганов, Д. Т. Н. Е. И. Евтушенко

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический
университет им. В. Г. Шухова», г. Белгород, Россия

УДК 666.762.1.43.2: 666.9

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО

Теплоизоляционные материалы корундового состава, успешно применяемые для высокотемпературной изоляции, производятся в основном методом литья, который имеет ряд существенных недостатков. Авторы настоящей статьи предлагают использовать для получения таких материалов метод вибропрессования, что позволит интенсифицировать технологический процесс производства. Приведены результаты исследования составов для получения корундовых теплоизоляционных материалов на гидравлических вяжущих. Установлены основные закономерности влияния содержания компонентов шихты на физико-механические характеристики образцов. Выявлены оптимальные составы, которые удовлетворяют требованиям ГОСТ 5040–2015.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, метод вибропрессования, высокоглиноземистый цемент, вспученный перлит.

В последнее время широкое распространение получили теплоизоляционные материалы различных составов, которые применяются в самых разных отраслях промышленности, и потребность в них постоянно увеличивается. Использование этих материалов снижает материалоемкость, экономит топливо и способствует интенсификации тепловых процессов. Поэтому теплоизоляционные изделия входят в обязательный ассортимент всех ведущих огнеупорных заводов России [1–3]. Основная тенденция развития производства новых теплоизоляционных материалов заключается в интенсификации технологических процессов, которые способствуют снижению энергозатрат и повышению качества готовой продукции. Наряду с этим актуальным становится вопрос разработки новых составов и технологии производства корундовых теплоизоляционных материалов, которые успешно применяют для высокотемпературной изоляции в металлургическом и огнеупорном производстве [4–6]. Этот вид изделий производят в основном методом литья из высокоглиноземистых дисперсных систем и выгорающих добавок с последующей продолжительной сушкой и обжигом при температурах до 1750 °С [7–10]. Присутствие большого количества влаги (до 35 %) в формовочной системе способствует существенному удлинению технологического цикла производства, а

высокая температура термообработки приводит к повышению энергозатрат. Помимо этого после обжига изделия подвергаются механической обработке для достижения заданных размеров, что также является недостатком этой технологии.

Цель настоящей работы — исследование составов масс для высокоглиноземистых теплоизоляционных материалов, производимых методом вибропрессования. Использование этого метода обеспечивает полное исключение механической обработки изделий после обжига, так как позволяет получать изделия с точными геометрическими формами. Для этого предлагается использовать формовочные системы с вяжущим на основе высокоглиноземистого цемента марки М-72 фирмы Secar с содержанием Al_2O_3 не менее 73 %. В качестве сырья использовали также электроплавленный корунд (<500 мкм), α -глинозем (<40 мкм) и вспученный перлитовый песок.

На первом этапе работы исследовали влияние содержания высокоглиноземистого цемента на основные физико-механические свойства высокоглиноземистых легковесных материалов составов 1–5, приведенные в табл. 1. Из составов были отформованы методом вибропрессования образцы с последующими сушкой при 100 °С в течение 6–8 ч и термообработкой при 300 и 1300 °С. На полученных образцах определяли основные физико-механические характеристики, которые показаны на рис. 1. Повышение содержания цемента с 3 до 20 % приводит к увеличению плотности ρ образцов на 7–16 % (см. рис. 1, а) в зависимости от температуры термообработки; при этом максимальной ρ 0,93–1,02 г/см³ характеризуются образцы с 20 % цемента (состав 5, см. табл. 1). По-



В. А. Дороганов
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

вышение температуры предварительной термообработки также приводит к незначительному увеличению ρ материала на 5–9 %, а рост концентрации высокоглиноземистого цемента (см. рис. 1, б) — к повышению $\sigma_{сж}$ образцов в 2–3 раза. Изменение температуры от 100 до 300 °С обеспечивает незначительный рост $\sigma_{сж}$, а при повышении температуры до 1300 °С $\sigma_{сж}$ образцов увеличивается в 5–8 раз в зависимости от содержания цемента. Максимальным $\sigma_{сж}$ (2,8–2,9 МПа) характеризуются образцы, термообработанные при 1300 °С, с 20 % цемента (состав 5, см. табл. 1). Таким образом, наиболее оптимальным составом корундового легковесного огнеупора является состав 5 (см. табл. 1). Образцы состава 5, термообработанные при 1300 °С, с 80 % α -глинозема (Al_2O_3 94,6 %) полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 5040–2015 и соответствуют марке КТ-1,1.

Для получения теплоизоляционных корундовых материалов марки КТ-1,3 в соответствии с ГОСТ 5040–2015 необходимо получить материал с ρ не выше 1,3 г/см³, $\sigma_{сж}$ не ниже 3,5 МПа и содержанием Al_2O_3 более 95 %. В этой связи на дальней-

шем этапе работы были проведены исследования, направленные на создание более прочного каркаса за счет введения в состав более крупнодисперсной составляющей в виде порошка электроплавленного корунда фракции мельче 0,5 мм. Составы образцов с электрокорундом приведены в табл. 2.

Образцы формовали и термообработывали по аналогичной методике, как и предыдущие составы. После определения основных физико-механических характеристик были построены графики зависимостей, которые показаны на рис. 2. Увеличение содержания электрокорунда до 10 % в формовочной массе (см. рис. 2, а) практически не приводит к изменению ρ образцов, которая составляет 0,90–0,97 г/см³ в зависимости от температуры термообработки. При повышении концентрации электрокорунда до 15 % наблюдается незначительный рост ρ на 1–7 % до 0,97–1,04 г/см³. Повышение температуры предварительной обработки образцов приводит к росту ρ на 6–12 % во всем диапазоне содержания электрокорунда. Анализ прочностных показателей (рис. 2, б) показал, что введение

Таблица 1. Составы и свойства высокоглиноземистых составов 1–5

Номер состава	Содержание, %		Влажность массы, %	Содержание Al_2O_3 , %
	цемент	глинозем		
1	3	97	8,1	99,2
2	5	95	8,9	99,7
3	7	93	9,3	98,1
4	10	90	10,4	97,3
5	20	80	12,1	94,3

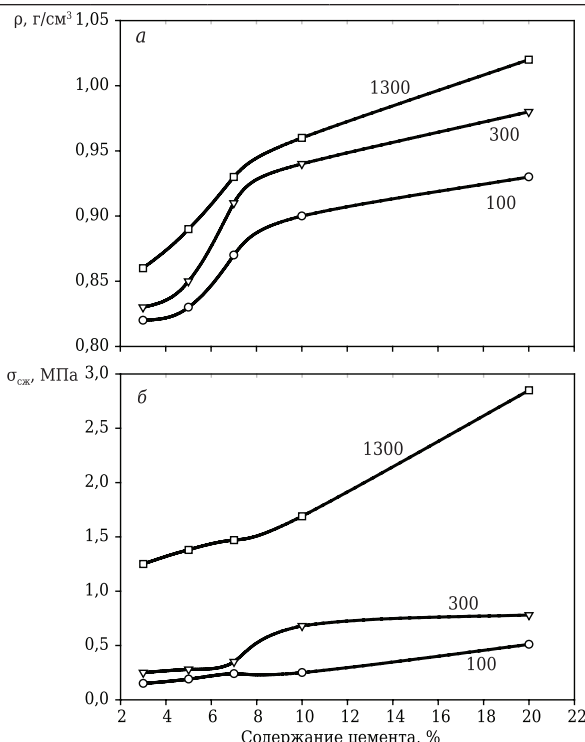


Рис. 1. Зависимости плотности ρ (а) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (б) образцов составов 1–5 (см. табл. 1), термообработанных при различной температуре (указана на кривых, °С), от содержания цемента

Таблица 2. Составы и свойства высокоглиноземистых составов 6–9

Номер состава	Содержание, %			Влажность массы, %	Содержание Al_2O_3 , %
	цемент	глинозем	электрокорунд		
6	10	90	–	10,4	97,3
7	10	85	5	10,1	97,3
8	10	80	10	9,8	97,3
9	10	75	15	9,6	97,3

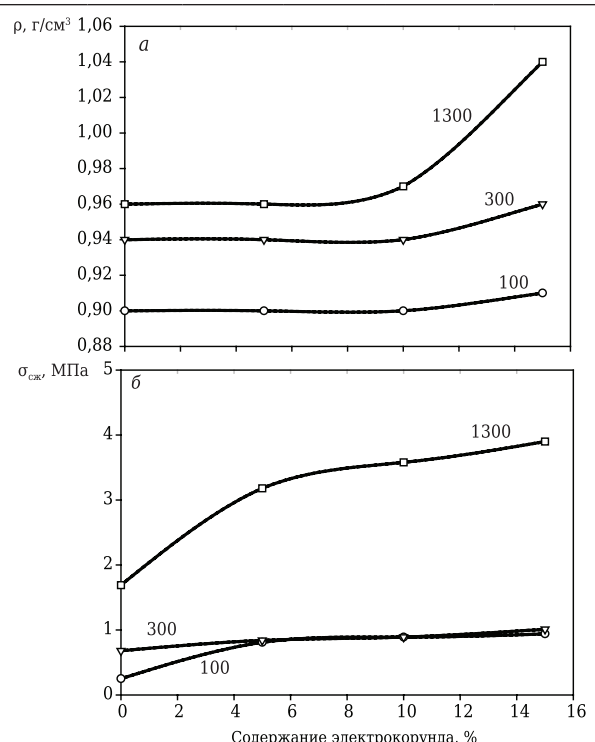


Рис. 2. Зависимости ρ (а) и $\sigma_{сж}$ (б) образцов составов 6–9 (см. табл. 2), термообработанных при различной температуре (указана на кривых, °С), от содержания электрокорунда

электрокорунда практически не изменяет или незначительно повышает $\sigma_{сж}$ образцов при низких температурах предварительной обработки (100–300 °С), который не превышает 1 МПа. Составы, обожженные при 1300 °С, отличаются резким повышением $\sigma_{сж}$ (в 3–6 раз) во всем диапазоне изменения содержания электрокорунда. Максимальным значением $\sigma_{сж}$ (3,5–4,0 МПа) характеризуются образцы с 10–15 % электрокорунда (составы 8 и 9, см. табл. 2), что соответствует изделиям марки КТ-1,3 по ГОСТ 5040–2015.

Таким образом, для достижения необходимой прочности высокоглиноземистых теплоизоляционных материалов их составы должны подвергаться термообработке при температурах не ниже 1300 °С. Для снижения температуры предварительного обжига на дальнейшем этапе были исследованы составы с добавкой вспученного перлита (табл. 3). Введение перлита взамен электроплавленого корунда позволит создать достаточно прочный каркас без увеличения плотности материала, а также за счет присутствия в составе перлита калиевого полевого шпата в виде микроклина будет способствовать достижению заданной прочности при более низких температурах обжига. На основе представленных в табл. 3 составов 10–17 по методике, описанной выше, были сформованы образцы, которые подвергались сушке и обжигу. Их основные физико-механические характеристики показаны на рис. 3. Повышение содержания вспученного перлита до 10 % приводит к снижению ρ образцов до 28 %

в зависимости от температуры термообработки, при этом минимальное значение ρ составляет 0,69–0,74 г/см³ после обжига при 1300 °С (см. рис. 3, а, б). Следует отметить, что при введении в состав массы более 1 % перлита меняется характер изменения ρ образцов при повышении температуры обжига. Так, образцы состава 10 (см. табл. 3) без перлита с 10 % цемента и состава 14 (см. табл. 3) с 20 % цемента характеризуются ростом ρ на 6–9 % с повышением температуры термообработки. При концентрации перлита более 1 % у образцов всех составов ρ снижается до 14–19 % в зависимости от содержания цемента.

Анализ прочностных характеристик (см. рис. 3, в, г) показал, что увеличение концентрации перлита до 10 % приводит к существенному росту $\sigma_{сж}$ 5–6 раз в зависимости от содержания цемента и температуры предварительной термообработки. При этом максимальным $\sigma_{сж}$ (4,5–5,0

Таблица 3. Составы и свойства высокоглиноземистых составов 10–17

Номер состава	Содержание, %			Влажность массы, %	Содержание Al ₂ O ₃ , %
	цемент	глинозем	перлит		
10	10	90	–	10,4	97,3
11	10	85	1	14,1	96,5
12	10	80	5	15,2	93,1
13	10	75	10	16,1	88,8
14	20	80	–	12,1	94,6
15	20	79	1	14,9	93,8
16	20	75	5	16,2	90,4
17	20	70	10	16,9	86,1

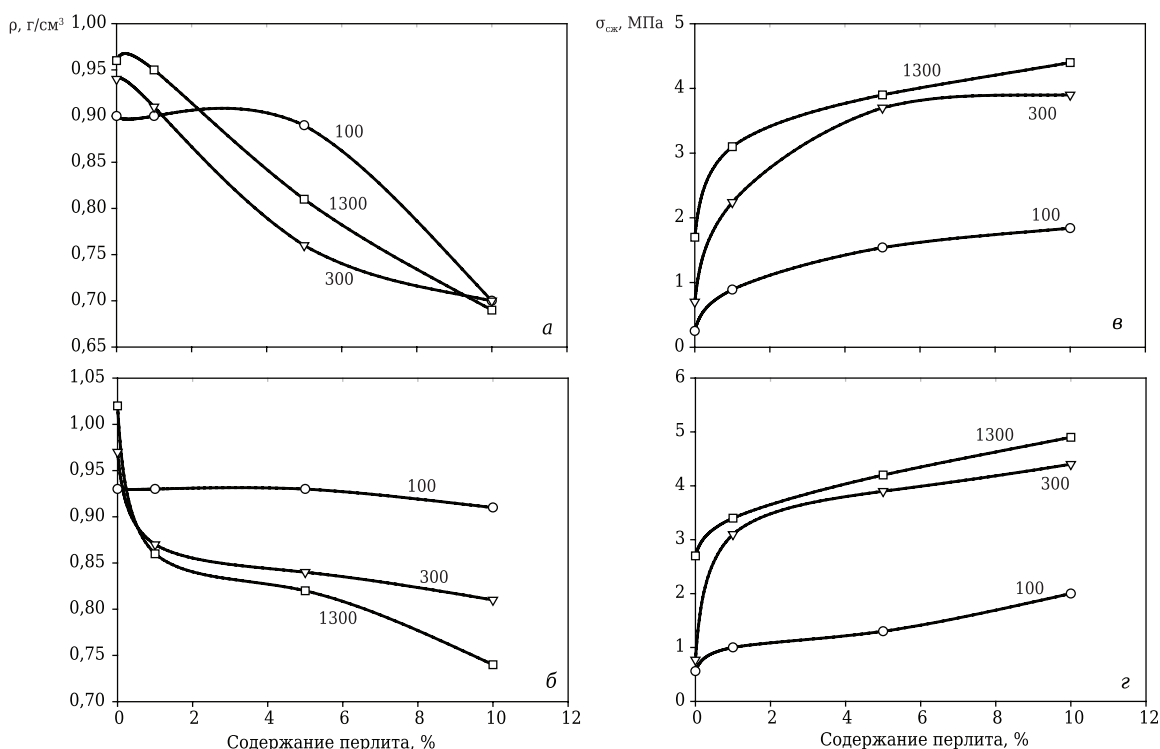


Рис. 3. Зависимости ρ (а, б) и $\sigma_{сж}$ (в, г) образцов составов 10–17 (см. табл. 3) с добавкой 10 (а, в) и 20 % (б, г) высокоглиноземистого цемента, термообработанных при различной температуре (указана на кривых, °С), от содержания перлита

Таблица 4. Характеристики высокоглиноземистых теплоизоляционных материалов

Показатели	Требования ГОСТ 5040–2015 (КТ-1,1, МКТ-1,1)	Экспериментальные составы (12 и 16, см. табл. 3)	Показатели	Требования ГОСТ 5040–2015 (КТ-1,3)	Экспериментальные составы (8 и 9, см. табл. 2)
Массовая доля, %:			Массовая доля, %:		
Al ₂ O ₃ , не менее	90	90–93	Al ₂ O ₃ , не менее	95	97,3
Fe ₂ O ₃ , не более	1,0	0,4	Fe ₂ O ₃ , не более	0,3	0,2
SiO ₂ , не более	–	3,7	SiO ₂ , не более	0,5	0,1
Кажущаяся плот- ность, г/см ³ , не более	1,1	0,76–0,84	Кажущаяся плот- ность, г/см ³ , не более	1,3	0,97–1,04
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	2,5	3,5–4,0	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	3,5	3,5–4,0

МПа) характеризуются образцы с 10 % вспученного перлита (составы 13 и 17, см. табл. 3). Такое изменение прочностных показателей носит противоречивый характер, так как принято считать, что при снижении плотности материала (см. рис. 3, а, б) прочность должна уменьшаться [9]. Это, вероятнее всего, происходит в результате того, что аморфизированные частицы перлита в силу своего генезиса характеризуются очень активной поверхностью, которая способствует более полному контакту с продуктами гидратации высокоглиноземистого цемента по сравнению с частицами глинозема. Следует отметить, что повышение температуры предварительной обработки приводит к существенному росту $\sigma_{сж}$ образцов. Так, уже при 300 °С у составов с добавкой перлита наблюдается рост $\sigma_{сж}$ в 2–3 раза, который может достигать 4,0–4,5 МПа, что существенно превышает аналогичный показатель при данной температуре у составов без перлита (см. рис. 1, б, 2, б) и с большей ρ материала. Повышение температуры обжига образцов до 1300 °С приводит к незначительному росту $\sigma_{сж}$ — не более чем на 30 %, что позволяет сделать вывод о целесообразном применении температуры 300 °С для предварительной термообработки образцов.

В табл. 4 представлены сопоставительные характеристики экспериментальных образцов оптимального состава и требования, предъявляемые к данному виду изделий в соответствии с ГОСТ 5040–2015. Видно, что разработанные экспериментальные составы удовлетворяют требованиям ГОСТ 5040–2015 и соответствуют маркам высокоглиноземистых теплоизоляционных огнеупоров МКТ-1,1, КТ-1,1 и КТ-1,3. При этом следует отметить, что переход от классического способа формования методом литья к вибропрессованию позволил снизить формовочную влажность более чем в 3 раза и температуру обжига до 1300 °С (на 450 °С) при получении изделий марки КТ-1,3 и более чем в 5 раз изделий марок МКТ-1,1 и КТ-1,1. Это существенно сокращает производственные затраты на весь технологический цикл.

Работа выполнена в рамках программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

Библиографический список

1. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов / Ю. П. Горлов, А. П. Меркин, А. А. Устенко. — М. : Стройиздат, 1980. — 396 с.
2. Горяйнов, К. Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий / К. Э. Горяйнов, С. К. Горяйнова. — М. : Стройиздат, 1982. — 376 с.
3. Воронов, Г. В. Огнеупорные материалы и изделия в промышленных печах и объектах вспомогательного назначения / Г. В. Воронов, В. А. Старцев. — Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2006. — 303 с.
4. Вареникова, Т. А. Корундовые легковесные огнеупоры на основе гидравлических вяжущих / Т. А. Вареникова, В. А. Дороганов, М. А. Смирнова // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2017. — № 5. — С. 64–69.
5. Андрианов, Н. Т. Химическая технология керамики / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.]. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
6. Перетоккина, Н. А. Разработка и исследование составов масс и технологии изготовления шамотных теплоизоляционных материалов / Н. А. Перетоккина, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 27–29.
Peretokina, N. A. Development and study of the compositions of unshaped fireclay-based heat-insulating refractories and a technology for making them / N. A. Peretokina, V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 52–54.
7. Перетоккина, Н. А. Пенолегковесные изделия на основе диатомита / Н. А. Перетоккина, В. А. Дороганов // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 30–33.
Peretokina, N. A. Lightweight foam products based on diatomite / N. A. Peretokina, V. A. Doroganov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 191–194.
8. Евтушенко, Е. И. Теплоизоляционные материалы на основе искусственных керамических вяжущих различного состава / Е. И. Евтушенко, Н. А. Перетоккина, В. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2013. — № 6. — С. 149–151.
9. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
10. Лурье, М. А. Легковесные огнеупоры в промышленных печах / М. А. Лурье, В. П. Гончаренко. — М. : Металлургия, 1974. — 239 с. ■

Получено 10.10.17

© Т. А. Вареникова, Е. Н. Гокова, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко, 2018 г.

УДК 666.762.11-492.3-127

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КОРУНДОВЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ ИЗ ГЛИНОЗЕМОПЕНОПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МАСС. Часть 6. Оптимизация режима работы тарельчатого гранулятора^{*1}

Для сокращения количества опытов использовано математическое планирование эксперимента, позволяющее найти совокупность значений независимых переменных, определяющих область оптимальных выходных параметров: гранулометрического состава сырьевых гранул, предела прочности при сжатии в цилиндре, насыпной плотности материала после обжига.

Ключевые слова: корундовый наполнитель, параметры грануляции, тарель гранулятора, коэффициент загрузки, математическое планирование эксперимента, выходные характеристики.

Основные показатели физико-технических свойств пористого корундового заполнителя значительно зависят от параметров грануляции глиноземополистирольных масс, к которым относятся продолжительность грануляции, диаметр, угол наклона, частота вращения и высота борта тарели гранулятора, а также степень ее загрузки. Регулируя эти параметры, можно направленно влиять на процесс грануляции и получить корундовый наполнитель с заданными свойствами.

Важным параметром работы тарельчатого гранулятора является коэффициент загрузки, определяющий количество материала, одновременно находящегося на тарели. На величину коэффициента загрузки, а следовательно, и на производительность грануляции заметно влияют высота борта, угол наклона и частота вращения тарели. С ростом двух последних показателей максимально допустимая величина коэффициента загрузки (при постоянной высоте борта тарели) уменьшается вследствие уве-

личения количества материала, удаляемого из гранулятора под действием центробежных сил. В результате предварительных исследований для применяемого в работе гранулятора был определен максимальный коэффициент загрузки тарели, равный 0,05, обеспечивающий нормальное протекание процесса грануляции всего загружаемого материала при наиболее жестком режиме работы гранулятора (угол наклона тарели 50°, частота вращения 24 об/мин).

Оптимизацию режима работы тарельчатого гранулятора осуществляли для стандартных условий: диаметр тарели гранулятора 1,0 м, высота борта тарели 0,19 м, коэффициент загрузки гранулятора 0,05. Изменение этих условий требует дополнительной корректировки остальных параметров грануляции. При оптимизации режима работы тарельчатого гранулятора первоочередной задачей являлось определение параметров грануляции, обеспечивающих получение наибольшего выхода заполнителя заданной крупности с максимально возможной прочностью при насыпной плотности не выше 1000 кг/м³.

Для реализации поставленной задачи определяли влияние основных параметров работы тарельчатого гранулятора (продолжительность грануляции, частота вращения и угол наклона тарели) на основные выходные характеристики: гранулометрический состав сырьевых гранул, предел прочности при сжатии в цилиндре, насыпную плотность материала после обжига. Оптимальный режим работы гранулятора подбирали для формовочной массы оптимального

^{*1} Продолжение. Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 7 за 2017 г., часть 3 — в № 9 за 2017 г., часть 4 — в № 11 за 2017 г., часть 5 — в № 1 за 2018 г.



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

состава (состав 3), об. %: электрокорунд 24,5, технический глинозем 10,5, пенополистирол 65,0 (с формовочной влажностью 16,0 %).

Для сокращения числа опытов и увеличения количества и достоверности необходимой информации было использовано математическое планирование эксперимента (план Хартли). Диапазон варьирования входных (независимых) переменных параметров грануляции устанавливали с учетом основных конструктивных характеристик существующего оборудования и на основании априорных данных. Такая постановка вопроса предопределяет возможность использования стандартного оборудования. Границы изменения параметров грануляции приведены в табл. 1. Опыты для определения оптимальных параметров работы гранулятора проводили в соответствии с принятым планом Хартли (табл. 2). Усредненные величины выходных характеристик, полученные в результате эксперимента, приведены в табл. 3.

Математическое описание исследуемого процесса представляется в виде некоторого полинома — отрезка ряда Тейлора, который разлагается в виде зависимости

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3, \quad (1)$$

где Y — выходная характеристика; β_{ij} — коэффициенты полинома; $X_1 - X_3$ — указаны в табл. 2.

Влияние параметров грануляции на выходные характеристики с достаточной точностью описывается с помощью математических моделей, рассчитанных на основании результатов

эксперимента. Модели в стандартизированном масштабе имеют следующий вид:

$$Y_1 = 85 - 9X_1 + 17X_2 + 16,5X_3 + 5X_1X_3 - 11,5X_2X_3 - 14X_1^2 - 11,5X_3^2, \quad (2)$$

$$Y_2 = 5,1 + 0,4X_1 + 0,52X_2 + 0,8X_3 - 0,3X_1X_2 + 0,77X_1X_3 - 0,3X_3^2, \quad (3)$$

$$Y_3 = 1010 + 30X_1 + 43X_2 + 60X_3 - 26,1X_1X_2 + 44X_1X_3 - 25X_3^2, \quad (4)$$

где $Y_1 - Y_3$ — указаны в табл. 3.

Результаты расчета основных статистических характеристик приведены в табл. 4. Результаты изучения математических моделей и анализ коэффициентов полиномов позволили определить воздействие и величину вклада каждого параметра грануляции на выходные характеристики готового продукта. Наиболее важное влияние на свойства корундового заполнителя оказывает фактор продолжительности грануляции. Абсолютная величина коэффициентов для этого фактора принимает во всех уравнениях наибольшие значения как при линейных и квадратичных членах, так и для парных сочетаний с другими факторами. Исключение составляют уравнения для описания предела прочности при сжатии в цилиндре и насыпной плотности, в которых коэффициенты при парном сочетании со вторым фактором (частотой вращения тарели) статистически незначимы.

Влияние продолжительности грануляции на конечные свойства корундовых гранул изучали при угле наклона тарели гранулятора 45° и частоте ее вращения 24 об/мин. Результаты исследований, приведенные в табл. 5 и пока-

Таблица 1. Уровни варьирования параметров грануляции

Уровень варьирования факторов	Стандартизированный масштаб входных переменных (факторов)			Фактический масштаб входных переменных (факторов)		
	продолжительность грануляции	угол наклона тарели	частота вращения тарели	продолжительность грануляции, мин	угол наклона тарели, град	частота вращения тарели, об/мин
Верхний	0,58	0,58	0,58	10	48	24
Нижний	-0,58	-0,58	-0,58	5	42	12
Шаг варьирования	0,58	0,58	0,58	2,5	3,0	6
Базовый	0	0	0	7,5	45	18
Плечо:						
минимальное	-1	-1	—	3	40	—
максимальное	1	1	—	12	50	—

Таблица 2. Матрица плана Хартли

Номер опыта	Значения переменных в физическом масштабе		
	X_1 — угол наклона тарели, град	X_2 — частота вращения тарели, об/мин	X_3 — продолжительность грануляции, мин
1	48	24	10
2	42	12	10
3	48	24	5
4	42	18	5
5	45	18	7,5
6	50	18	7,5
7	40	18	7,5
8	45	18	12
9	45	18	3

Таблица 3. Данные выходных характеристик

Номер опыта	Y_1 — суммарный выход фракций 5–10 и 10–20 мм, %	Y_2 — предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	Y_3 — насыпная плотность, кг/м³
1	90	5,9	1065
2	85	4,6	970
3	45	4,3	950
4	86	5,0	1000
5	88	5,2	1015
6	62	5,6	1045
7	80	4,8	985
8	90	5,6	1045
9	57	4,0	925

Таблица 4. Основные статистические выходные характеристики

Показатели	Суммарный выход фракций 5–10 и 10–20 мм	Предел прочности при сжатии в цилиндре	Насыпная плотность
Средняя дисперсия единичного опыта	5,1	1,07	128
Критерий Кохрена:			
табличный	0,4775	0,4775	0,4775
расчетный	0,261	0,377	0,260
Критерий Фишера:			
табличный	5,978	4,559	4,559
расчетный	2,53	4,42	2,06

Таблица 5. Влияние продолжительности грануляции формовочной массы состава 3 на фракционный состав и свойства корундовых гранул

Продолжительность грануляции, мин	Содержание, %, фракции, мм				Предел прочности при сжатии, МПа	Насыпная плотность, кг/м³	Водопоглощение, мас. %
	<5	5–10	10–20	20–40			
3	40,5	39,0	18,0	2,5	4,0	925	15,7
5	18,0	52,0	24,0	6,0	4,6	970	13,9
7,5	7,0	57,0	31,0	5,0	5,2	1015	13,5
10	3,5	58,0	31,0	7,5	5,5	1035	13,2
12	1,0	60,0	30,0	9,0	5,6	1045	13,8

занные на рис. 1, хорошо согласуются с расчетными данными (рис. 2–4) и позволяют сделать следующий вывод: увеличение продолжитель-

ности грануляции при прочих равных условиях способствует укрупнению получаемых гранул, росту их плотности и прочности, снижению водопоглощения. Однако уплотнение структуры гранул за счет сближения частиц гранулируемого материала возможно лишь до тех пор, пока избыток воды на их поверхности поглощается в результате присоединения новых частиц материала. Следует отметить, что для данного режима работы тарельчатого гранулятора, характеризующего величину динамических нагрузок на материал, имеется определенная степень уплотнения гранул, по достижении которой дальнейшее выделение воды на их поверхность прекращается. Гранулы перестают расти, а их прочность достигает максимальной величины.

Влияние фактора частоты вращения тарели гранулятора несколько слабее, чем фактора времени, хотя в уравнении для описания суммарного выхода крупных фракций величина коэффициентов при линейном члене и парном сочетании значительна. Анализ полиномов показал, что с увеличением частоты вращения тарели возрастают все выходные характеристики исследуемого материала (выход фракций 5–10 и 10–20 мм, прочность, средняя плотность, см. рис. 2–4), на что указывают положительные знаки коэффициентов для данного фактора. Прямая зависимость свойств гранулята от частоты вращения тарели объясняется увеличением продолжительности рабочей фазы окомкования, т. е. того периода времени, когда гранулируемый материал скатывается по поверхности тарели. Эти закономерности полностью подтверждаются эмпирическими данными, полученными при грануляции масс оптимального состава при различных частоте и угле наклона тарели гранулятора (рис. 5, 6, табл. 6). Кроме того, как видно из табл. 6, увеличение частоты

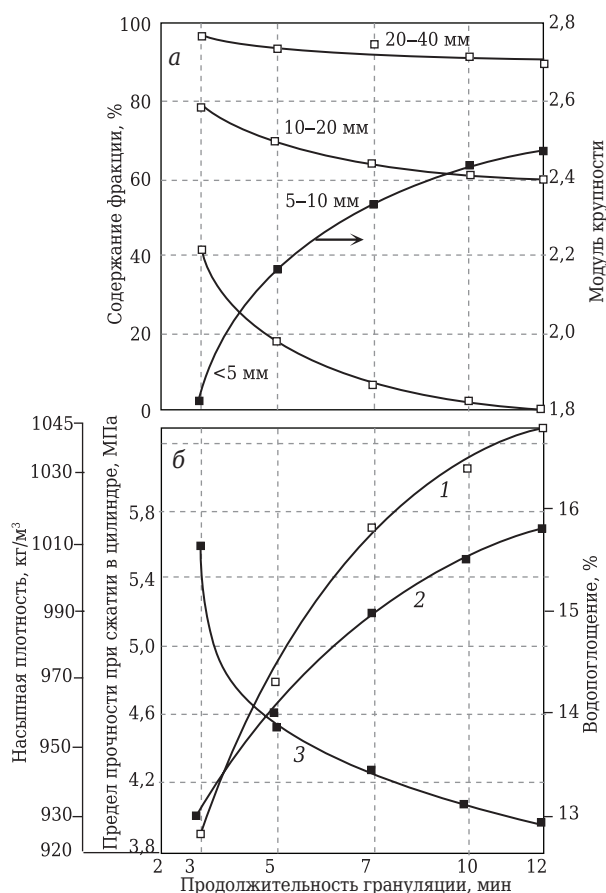


Рис. 1. Влияние продолжительности грануляции на выход фракций и модуль крупности сырьевых гранул (а), а также на насыпную плотность (1), предел прочности при сжатии (2) и водопоглощение (3) обожженных гранул (б). Угол наклона тарели 45°, частота вращения тарели 24 об/мин

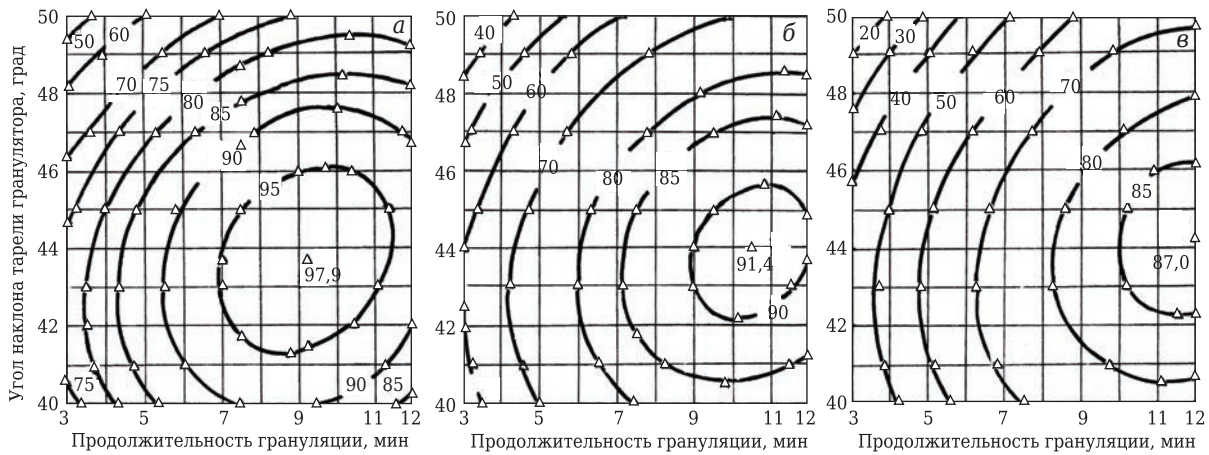


Рис. 2. Диаграммы зависимости гранулометрического состава корундовых гранул от параметров грануляции. Частота вращения тарели: 24 (а), 18 (б) и 12 об/мин (в). Цифры на кривых — суммарный выход фракций 5–10 и 10–20 мм, %

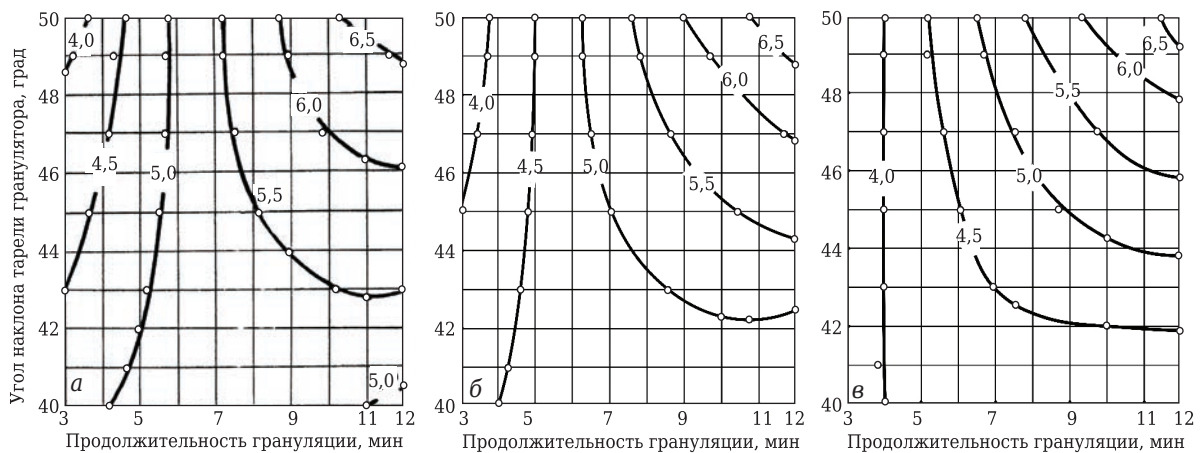


Рис. 3. Диаграммы зависимости прочностных характеристик корундовых гранул от параметров грануляции. Частота вращения тарели 24 (а), 18 (б) и 12 об/мин (в). Цифры на кривых — предел прочности при сжатии гранул в цилиндре, МПа

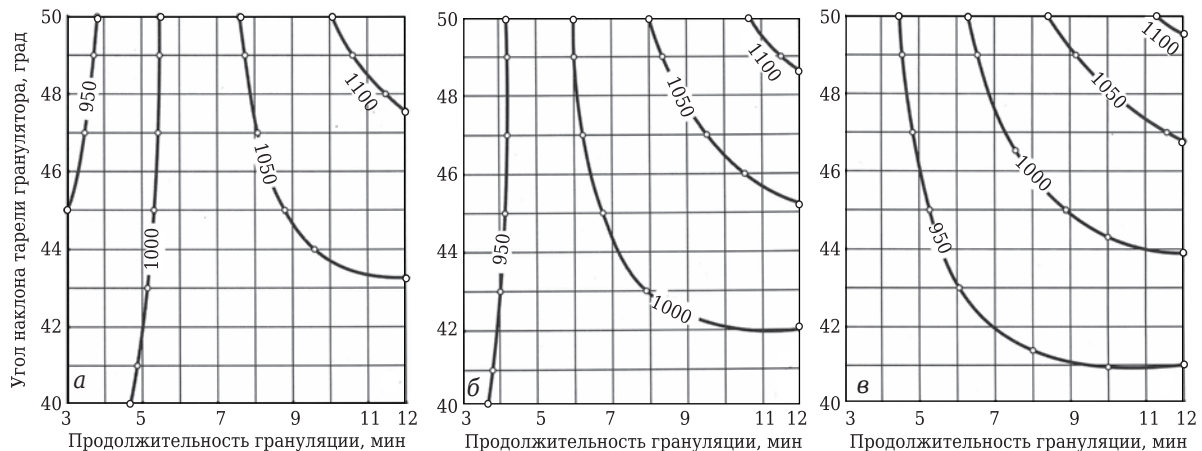


Рис. 4. Диаграммы зависимости насыпной плотности корундовых гранул от параметров грануляции. Частота вращения тарели 24 (а), 18 (б) и 12 об/мин (в). Цифры на кривых — насыпная плотность гранул, кг/м³

вращения тарели способствует уменьшению водопоглощения заполнителя.

Изменение угла наклона тарели гранулятора является одним из эффективных способов регулирования фракционного состава заполни-

теля, как видно из табл. 6 и рис. 6. Увеличение угла наклона тарели способствует уменьшению размера получаемых гранул, что связано с одновременным ростом конечной скорости их ска- тывания и силы удара о борт гранулятора или

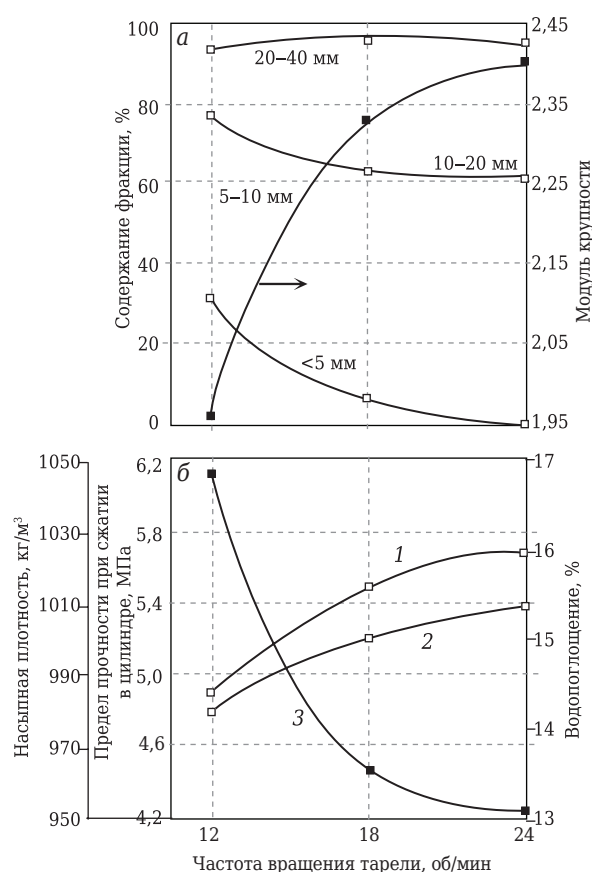


Рис. 5. Влияние частоты вращения тарели на выход фракций и модуль крупности сырцовых гранул (а), а также на насыпную плотность (1), предел прочности при сжатии (2) и водопоглощение (3) обожженных гранул (б). Угол наклона тарели 45°, продолжительность грануляции 7,5 мин

массу уже скатившихся гранул. Причем чем больше размер гранул, тем выше вероятность, что в момент удара напряжения в них не превысят допустимые и они разрушатся. Значимость фактора угла наклона тарели гранулятора для гранулометрии получаемого заполнителя достаточно хорошо подтверждается величиной и знаком коэффициентов как при линейном, так и при квадратичном членах в уравнении (2). Для каждого угла наклона тарели существует

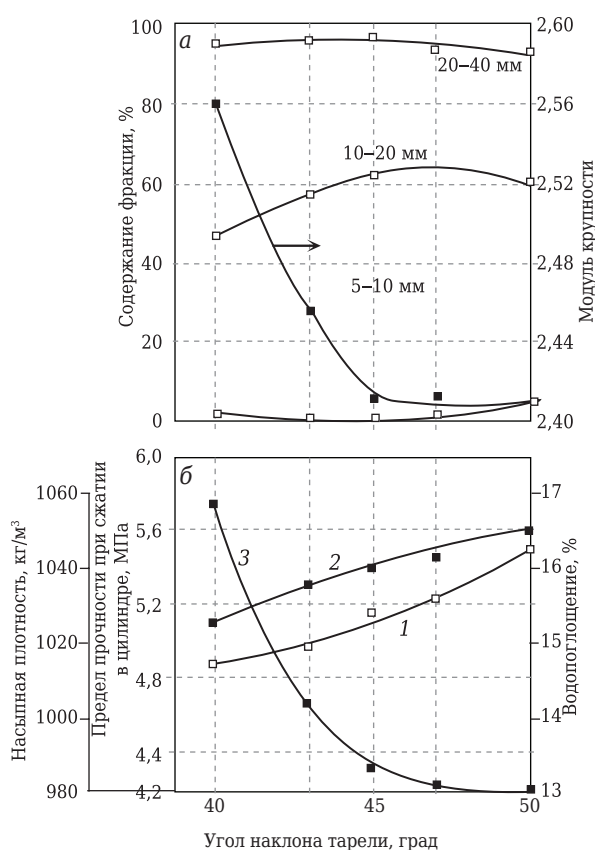


Рис. 6. Влияние угла наклона тарели на выход фракций и модуль крупности сырцовых гранул (а), насыпную плотность (1), предел прочности при сжатии (2) и водопоглощение (3) обожженных гранул (б). Частота вращения тарели 24 об/мин, длительность грануляции 7,5 мин

оптимальная частота вращения, обеспечивающая возможность получения наиболее однородного состава гранул с высокими показателями свойств (см. рис. 2–4).

Анализ полиномов показал, что средняя плотность и прочность получаемых гранул в зависимости от продолжительности грануляции и частоты вращения тарели с увеличением ее угла наклона может как уменьшаться, так и возрастать. Рост угла наклона тарели приводит к тому,

Таблица 6. Влияние частоты вращения и угла наклона тарели гранулятора* на фракционный состав и свойства корундовых гранул из формовочной массы состава 3

Угол наклона тарели, град	Частота вращения тарели, об/мин	Содержание, %, фракции, мм				Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	Насыпная плотность, кг/м³	Водопоглощение, мас. %
		<5	5–10	10–20	20–40			
40	12	14,0	50,0	28,0	8,0	4,3	950	17,6
45	12	32,0	46,0	16,0	6,0	4,8	985	16,9
50	12	51,0	38,0	10,0	1,0	5,1	1015	15,2
40	18	10,0	39,0	41,0	10,0	4,8	985	16,5
45	18	7,0	57,0	31,0	5,0	5,2	1015	13,5
50	18	38,0	38,0	23,5	0,5	5,6	1045	13,1
40	24	2,0	45,0	48,0	5,0	5,1	1015	16,1
45	24	1,0	61,0	34,0	4,0	5,4	1025	13,3
50	24	5,0	56,0	32,0	7,0	5,6	1045	13,0

* Продолжительность грануляции 7,5 мин.

что за небольшой промежуток времени гранулируемый материал не успевает уплотниться вследствие высоких динамических нагрузок, отрицательно действующих (разрыхление структуры) на еще не сформировавшийся гранулят. Увеличение продолжительности грануляции до некоторого момента обеспечит интенсивный массообмен, рост и формирование достаточно прочной структуры гранул. Дальнейшее воздействие высоких динамических нагрузок будет уже способствовать уплотнению и упрочнению структуры сырца. Чем меньше частота вращения тарели, тем меньше динамические нагрузки на гранулируемый материал, тем быстрее достигается промежуток времени, начиная с которого рост угла наклона тарели будет увеличивать прочность и плотность получаемых гранул (см. рис. 2–4). Полученные закономерности хорошо согласуются с опытными данными (см. табл. 5, 6, рис. 1, 5, 6). Применение математического планирования эксперимента позволяет не только получить математическое описание исследуемого процесса, но и найти совокупность значений независимых переменных, определяющих область оптимальных выходных характеристик.

Оптимизацию режима работы тарельчатого гранулятора осуществляли путем решения систем уравнений, полученных в результате приравнивания к нулю первых производных по всем независимым переменным для функций, описывающих выходные характеристики готового продукта. Однако ввиду того, что области оптимальных значений исследуемых функций не совпали, поставленную задачу решали графически (рис. 7) путем определения области с наибольшим выходом заполнителя фракций 5–10 и 10–20 мм и максимально возможной прочностью при насыпной плотности в пределах 1000 кг/м³. Анализ полученных данных позволил принять для дальнейших исследований в качестве оптимального следующий режим работы гранулятора: продолжительность грануляции 7,5–8,0 мин, угол наклона тарели 45°, частота вращения та-

рели 24 об/мин. Полученный при этом режиме грануляции пористый корундовый заполнитель имел следующие показатели с учетом 95 %-ного доверительного интервала: суммарный выход фракций 5–10 и 10–20 мм 95–97 %, насыпная плотность 1000–1050 кг/м³, предел прочности при сжатии в цилиндре 5,5–6,0 МПа. Результаты определения оптимального режима грануляции формовочных масс для получения заполнителя насыпной плотностью 600 (состав 1) и 800 кг/м³ (состав 2) приведены в табл. 7 и 8*².

Для процесса грануляции масс с более высоким содержанием выгорающей добавки характерны те же закономерности, что и для масс, используемых при получении заполнителя на-

*² Состав 1 формовочной смеси, об. %: электрокорунд 14,7, технический глинозем 6,3, пенополистирол 79,0; состав 2 — соответственно 19,6, 8,4 и 72 % (см. журнал «Новые огнеупоры» № 1 за 2018 г., табл. 1 на с. 57).

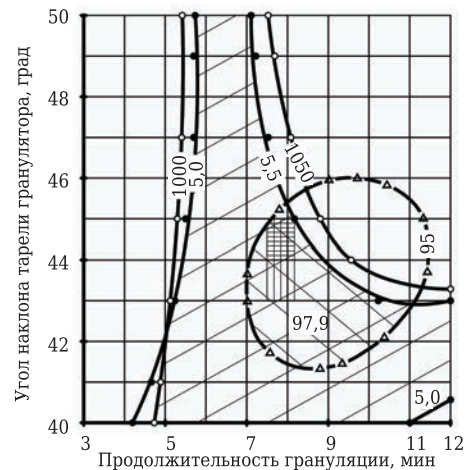


Рис. 7. Диаграмма определения области оптимальных значений параметров для заполнителя состава 3. Цифры на кривых: Δ — суммарный выход фракций 5–10 и 10–20 мм, %; ● — предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа; ○ — насыпная плотность, кг/м³. Частота вращения тарели 24 об/мин

Таблица 7. Влияние продолжительности грануляции* формовочной массы составов 1 и 2 на фракционный состав и свойства корундовых гранул

Продолжительность грануляции, мин	Содержание, %, фракции, мм				Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	Насыпная плотность, кг/м³
	<5	5–10	10–20	20–40		
Состав 1						
3	35,0	51,0	14,0	–	1,2	570
5	28,0	52,0	19,0	1,0	1,4	595
7	14,5	57,5	25,5	2,5	1,5	615
10	11,0	60,0	27,0	2,0	1,6	630
12	7,5	56,0	30,0	5,5	1,9	640
Состав 2						
3	39,5	47,0	12,5	1,0	2,0	745
5	21,5	52,0	25,0	1,5	2,4	785
7	12,0	60,0	26,5	1,5	2,8	810
10	6,0	61,0	30,5	2,5	3,1	840
12	2,0	58,0	36,0	4,0	3,3	860
* Угол наклона тарелы 45°, частота вращения тарелы 18 об/мин.						

* Угол наклона тарели 45°, частота вращения тарели 18 об/мин.

Таблица 8. Влияние угла наклона и частоты вращения тарели гранулятора* на фракционный состав и свойства корундовых гранул из формовочной массы составов 1 и 2

Угол наклона тарели, град	Частота вращения тарели, об/мин	Содержание, %, фракции, мм				Предел прочности при сжатии в цилиндре, МПа	Насыпная плотность, кг/м³
		<5	5–10	10–20	20–40		
Состав 1							
40	12	26,0	46,0	25,0	3,0	0,9	535
45	12	40,0	42,0	17,0	1,0	1,1	565
50	12	37,0	49,0	14,0	–	1,4	605
40	18	10,0	52,0	34,5	3,5	1,2	590
45	18	14,5	57,5	25,5	2,5	1,5	615
50	18	25,0	62,0	12,0	1,0	1,6	630
40	24	1,0	56,0	41,5	2,5	1,3	605
45	24	0,3	66,5	30,5	2,7	1,7	625
50	24	2,5	61,0	36,0	0,5	1,9	640
Состав 2							
40	12	18,0	53,0	24,0	5,0	2,0	740
45	12	36,0	46,0	16,5	1,5	2,3	760
50	12	43,0	43,5	12,5	1,0	2,6	795
40	18	6,0	54,0	34,0	6,0	2,5	780
45	18	12,0	60,5	26,5	1,5	2,8	810
50	18	14,0	65,0	20,0	1,0	3,0	825
40	24	1,0	50,0	43,0	6,0	2,6	810
45	24	4,0	66,0	29,0	1,0	3,1	830
50	24	1,5	63,0	35,0	0,5	3,3	840

* Продолжительность грануляции 7,0 мин.

* Продолжительность грануляции 7,0 мин.

сыпной плотностью 1000 кг/м³. Однако массы с высоким содержанием пенополистирола гранулируются несколько хуже и требуют для получения достаточно плотного сырца более высоких динамических нагрузок. Анализ результатов исследований выявил необходимость для получения заполнителя насыпной плотностью 600 и 800 кг/м³ принять в дальнейших исследованиях следующий режим работы гранулятора: продолжительность грануляции 7,5–8,0 мин, угол наклона тарели 50°, частота вращения тарели 24 об/мин. При этом корундовые гранулы имели следующие показатели: насыпная плотность 600–650 и 800–850 кг/м³, предел прочности при сжатии в цилиндре 1,7–2,0 и 3,1–3,4 МПа, суммарный выход фракций 5–10 и 10–20 мм 95–98 и 95–98 %.

При переходе от одного размера тарели гранулятора к другому необходимым условием, обеспечивающим получение заполнителя с аналогичными

свойствами, является сохранение абсолютной величины динамических уплотняющих нагрузок. Если для гранулятора диаметром D_1 опытным путем найдены оптимальные значения угла α_1 и частоты n_1 вращения тарели, обеспечивающие получение максимальной производительности по гранулам заданного размера с определенными показателями физико-технических свойств, то оптимальный режим α_2 и n_2 работы гранулятора диаметром D_2 может быть найден из следующих соотношений:

$$\sin \alpha_2 - f \cos \alpha_2 = \frac{D_1}{D_2} (\sin \alpha_1 - f \cos \alpha_1), \quad (5)$$

$$n_1 D_1 = n_2 D_2 = \text{const}, \quad (6)$$

где f — коэффициент трения материала о поверхность днища тарели. ■

Получено 02.03.17
© В. Н. Соков, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

global PROCESS OPTIMISATION
IN CEMENT MANUFACTURE
cemprocess
CONFERENCE & EXHIBITION

23–24 мая 2018 г.

Лондон, Великобритания



www.globalcement.com

Д. т. н. Ю. Р. Кривобородов¹, д. т. н. С. В. Самченко²,
д. т. н. Т. В. Кузнецова¹ (✉)

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1].017:620.186

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Рассмотрено влияние добавок органических и неорганических веществ к алюминатам кальция на процессы гидратации и формирование структуры цементного камня при нормальных и повышенных температурах. Приведены результаты исследований фазовых превращений затвердевших образцов алюминатов кальция при их нагревании в интервале 20–900 °С. Описаны механизм структурных изменений и причины снижения прочности затвердевшего цементного камня при воздействии высоких температур.

Ключевые слова: алюминаты кальция, твердение, огнеупорный бетон, модифицирующие добавки.

ВВЕДЕНИЕ

Неформованные огнеупоры широко применяются при строительстве тепловых агрегатов на предприятиях разных отраслей промышленности [1]. Их применение позволяет решать задачи комплексной механизации производства работ по возведению сложных конфигураций тепловых установок, ускоряя сроки их строительства в сравнении со штучными огнеупорами. Для приготовления жаростойких бетонов используют различные вяжущие материалы, специальные добавки, улучшающие огнеупорные свойства, и заполнители, стойкие к воздействию высоких температур [2, 3]. Особый интерес представляют вяжущие материалы на основе алюминатов кальция. Алюминатные цементы обладают высокими скоростью набора прочности и огнеупорностью и при введении в бетоны и растворы обеспечивают им быстрое твердение, стойкость в агрессивных средах и высокую огнеупорность [3–7]. Алюминатные цементы получают как полным расплавлением сырьевой смеси с последующей ее кристаллизацией, так и методом спекания [3, 8–10]. В настоящее время к техногенным промышленным отходам, содержащим оксид алюминия, проявляется повышенный интерес, поскольку их использование позволяет получать алюминатные цементы [11–15].

Однако использование огнеупорных бетонов сопряжено с определенными трудностями. Футеровка тепловых агрегатов подвержена со-

вместному воздействию высоких температур, тепловых ударов, агрессивных сред, истиранию и химическому взаимодействию футеровочного материала с реакционной средой, в которой происходит синтез основного продукта. Влажный бетон под воздействием высокой температуры изменяет свои физико-механические свойства. В различных диапазонах температур в бетоне протекают разные физико-химические процессы, значительно влияющие на тепло- и массоперенос в бетоне, его прочностные характеристики. Знание этих процессов позволяет разработать режимы сушки и первого нагрева бетона, повысить его долговечность и сократить сроки ввода тепловых агрегатов в эксплуатацию. Изучению режимов сушки и первого нагрева, выявлению причин снижения прочности бетона и его разрушения посвящены работы К. Д. Некрасова с учениками и многих других исследователей [16]. Улучшение технических свойств существующих огнеупорных бетонов по-прежнему является актуальной задачей в связи с применением различных добавок, влияющих на гидратацию и твердение алюминатных цементов [17–19].

Цель настоящей работы — изучение возможности совершенствования свойств высокоглиноземистого цемента и бетона на его основе путем использования химических и пластифицирующих материалов при их производстве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были использованы моноалюминат кальция (CaAl_2O_4) и диалюминат кальция (CaAl_4O_7), поскольку высокие технические свойства алюминатных цементов обеспечиваются



Т. В. Кузнецова
E-mail: tkouzn@mail.ru

этими минералами, а их основной фазой является Al_2O_3 [20]. Состав технических алюминатов кальция приведен в табл. 1. В качестве химических и пластифицирующих материалов использовали поверхностно-активные вещества: суперпластификатор С-3 и сульфосалициловую кислоту (ССК). Добавки вводили с водой затворения в количестве 1,3 и 1,8 % соответственно от массы цемента. Суперпластификатор С-3 — добавка в бетон, изготавливается путем многоступенчатого синтеза соединений целлюлозы. Суперпластификатор содержит сульфированные поликонденсаты (до 82–84 %) и натриевый сульфат (8–10 %). Использование С-3 позволяет достичь заданной степени удобоукладываемости цементного теста при более низком В/Ц. Соответственно, при нагревании цементного камня можно ожидать снижения степени его деградации. ССК представляет собой белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы без запаха, легко растворима в воде и этиловом спирте, нерастворима в бензоле и хлороформе, светочувствительна. Эмпирическая формула $C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$, в основе структуры лежит бензольное кольцо [22]. ССК может изменить pH среды гидратации и, соответственно, характер деструктивных процессов.

Из технических алюминатов кальция, а также алюминатов кальция с добавками готовили цементное тесто с В/Ц, равным его нормальной густоте, и изготавливали образцы, которые в течение 1 сут хранили в воздушно-влажных условиях. После извлечения из форм их помещали в воду с температурой $(20 \pm 2)^\circ C$ до заданного срока испытаний. После 3-сут твердения образцы термообработывали при 150, 400, 600 и $900^\circ C$, а затем испытывали на предел прочности при сжатии. Процессы, протекающие в образцах, изучали с применением рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов. РФА проводили на дифрактометре с $Cu K_\alpha$ -излучением ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), идентификацию минералов — по данным картотеки JCPDS (Всемирный банк данных порошковой дифрактометрии). ДТА проводили с помощью дериватографа модели Q-1500D венгерской фирмы MOM при скорости нагрева образцов до $1000^\circ C$ $10^\circ C/\text{мин}$.

Таблица 1. Химический состав исходных технических алюминатов

Материал	Содержание, %					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$\Delta m_{\text{прк}}$
$CaAl_2O_4$	2,42	64,06	0,09	33,20	0,34	0,14
$CaAl_4O_7$	2,10	74,85	0,09	23,41	0,30	0,11

Таблица 2. Результаты испытаний алюминатных образцов

Образец	Удельная поверхность, kg/m^2	Предел прочности при сжатии, МПа, образцов				
		после 3-сут твердения в воде	после термообработки при температуре, $^\circ C$			
			150	400	600	900
$CaAl_2O_4$	270	80,0	100,6	85,6	71,8	61,5
$CaAl_4O_7$	400	77,5	152,2	130,31	123,0	96,0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После твердения и термообработки образцы технических алюминатов кальция без добавки испытывали на предел прочности при сжатии (табл. 2). Испытания показали, что прочность цементного камня после термообработки при $150^\circ C$ значительно повышается. Это связано с увеличением степени гидратации цемента, что подтверждается результатами термогравиметрического анализа и РФА. Гидратированные образцы алюминатов кальция после термообработки при $150^\circ C$ имеют повышенное количество связанной гидратной воды; количество выделившейся воды показано на рис. 1. В образ-

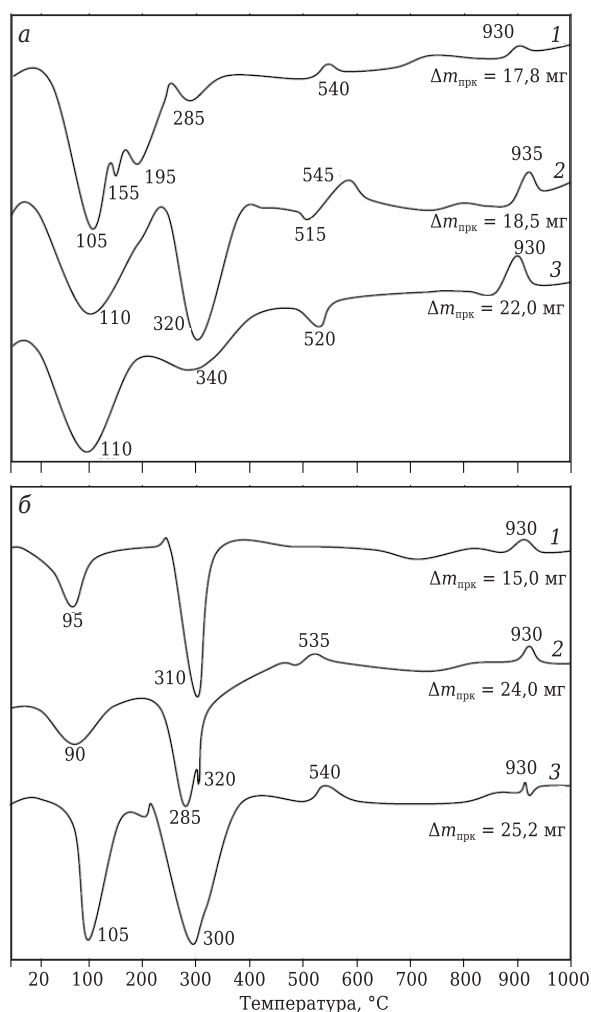


Рис. 1. ДТА-кривые гидратированных моно- (а) и диалюмината кальция (б): 1 — после гидратации в течение 3 сут; 2 — после термообработки при $150^\circ C$; 3 — с добавкой С-3 после термообработки при $150^\circ C$

цах CaAl_2O_4 количество связанной воды ($\Delta m_{\text{прк}}$) увеличивается на 23,6 %, в образцах CaAl_4O_7 на 68 %; такое повышенное количество воды при дегидратации этих образцов обусловлено образованием дополнительного количества $\text{Al}(\text{OH})_3$.

По данным РФА интенсивность основной дифракционной линии CaAl_2O_4 с $d = 0,296$ нм у образцов после твердения в воде равна 900 имп/с. При нагревании образцов до 150 °С интенсивность линии снижается до 580 имп/с, т. е. степень гидратации цемента увеличивается в 2,8 раза, или на 70 % (рис. 2, а). У образцов CaAl_4O_7 интенсивность основной дифракционной линии с $d = 0,2599$ нм снижается от 780 имп/с после твердения в воде до 490 имп/с после нагревания до 150 °С (рис. 2, б).

По результатам РФА и ДТА механизм структурных изменений гидратированного цемента при воздействии повышенных температур можно представить следующим образом. При гидратации CaAl_2O_4 при 20 °С образуются гексагональные гидроалюминаты кальция $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ (ступенчатая дегидратация при 155 и 285 °С) и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{13}$ (ступенчатая гидратация в интервалах 70–100, 150–200 и 250–320 °С). При 150 °С происходит дополнительная гидратация CaAl_2O_4 и одновременно перекристаллизация гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$ с выделением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Увеличивающаяся степень гидратации цемента способствует уплотнению цементного камня и уменьшению его пористости (табл. 3). При дальнейшей термообработке затвердевшего камня до 400 °С происходят разложение $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$ (эндотермический эффект удаления из гидрата 4,5 молекулы воды), обезвоживание $\text{Al}(\text{OH})_3$. В составе цементного камня появляются бёмит $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и алюминат кальция состава C_{12}A_7 как вторичный продукт взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{AlO}(\text{OH})$. В этот период из цементного камня удаляется значительное количество кристаллизационной воды. Согласно ДТА, $\Delta m_{\text{прк}}$ при 150–400 °С составляет более 50 % общего количества кристаллизационной воды. Пористость цементного камня достигает 48 %, и, соответственно, более чем

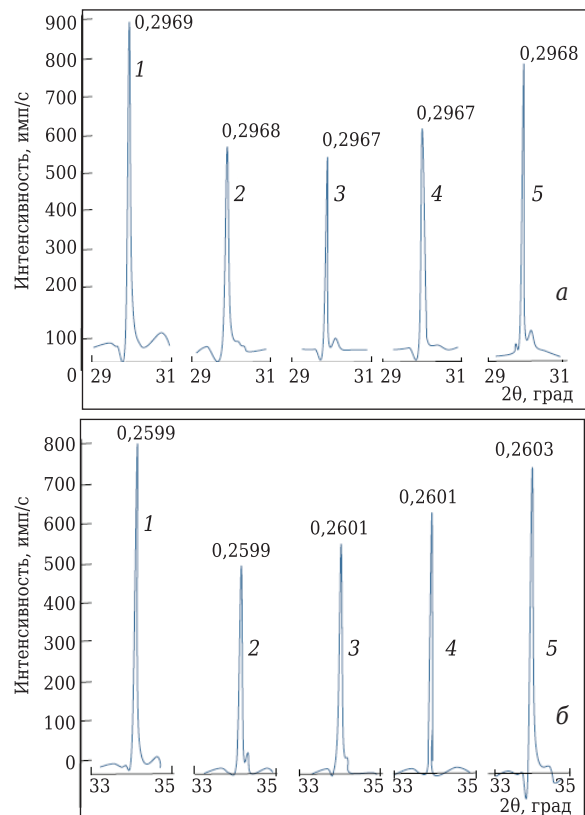


Рис. 2. Участки рентгенограмм гидратированных моно- (а) и диалюмината кальция (б): 1 — твердение в нормальных условиях в течение 3 сут; 2 — после термообработки при 150 °С; 3 — то же при 400 °С; 4 — то же при 600 °С; 5 — то же при 900 °С

на 20 % снижается его прочность. Дальнейшее повышение температуры обуславливает ускорение образования $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Одновременно в результате взаимодействия этого соединения с бёмитом образуется CaAl_2O_4 ; происходит уплотнение образца вследствие развивающегося процесса спекания материала, которому способствует наличие паров воды, выделяющихся при дегидратации бёмита. При 900 °С количество $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ и CaAl_2O_4 в образцах почти в 1,4 раза больше, чем в образцах, термообработанных при 600 °С.

Аналогичные результаты были получены при исследовании образцов диалюмината кальция. Процесс изменения фазового состава цементно-

Таблица 3. Пористость образцов алюминатов кальция

Материал	Общая пористость, %, образцов				
	после 3-сут твердения в воде	после термообработки при температуре, °С			
		150	400	600	900
CaAl ₂ O ₄ :					
без добавки	28,0	24,0	48,0	51,0	46,0
с добавкой С-3	14,6	12,3	24,2	26,0	24,1
с добавкой ССК	13,4	11,8	23,5	24,5	23,3
CaAl ₄ O ₇ :					
без добавки	27,5	23,0	30,0	42,0	28,0
с добавкой С-3	13,3	11,6	15,4	20,9	14,2
с добавкой ССК	12,6	10,8	13,9	18,9	12,8

го камня при 20–900 °С происходит следующим образом:

при 20 °С: $\text{CaAl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14} + \text{Al}(\text{OH})_3$, (1)

при 150 °С: $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18} + \text{Al}(\text{OH})_3$, (2)

при 400 °С: $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + \text{AlO}(\text{OH})$, (3)

при 600–900 °С: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + \text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. (4)

Сравнение реакций гидратации цементов CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 показывает, что первоначально продукты взаимодействия с водой не различаются по составу. В обоих случаях образуются в основном $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{13}$ и $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$. Повышение температуры до 150 °С сопровождается перекристаллизацией гексагонального $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$ в кубическую форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$ с выделением дополнительного количества $\text{Al}(\text{OH})_3$. Образование большого количества гидрата глинозема способствует уплотнению образца и увеличению контакта между образовавшимися продуктами гидратации цементного камня. Значительное количество $\text{Al}(\text{OH})_3$ компенсирует отрицательное влияние перекристаллизационных процессов на структуру цементного камня, обуславливающих повышение его пористости. В процессе термообработки гидратированного CaAl_4O_7 пористость его равна 30 %, в то время как при нагревании затвердевшего CaAl_2O_4 в этих же условиях она достигает 48 %. В результате перекристаллиза-

ционных процессов прочность цементного камня диалюмината кальция снижается, но в меньшей степени, чем у моноалюмината кальция. В целом можно отметить, что снижение прочности цементного камня как из моноалюмината кальция, так и из диалюмината кальция в процессе первого нагрева связано с дегидратацией гидроалюминатов кальция при 400–600 °С и потерей физически связанной воды. Отсюда следует вывод: чтобы уменьшить сброс прочности цементного камня, необходимо снизить количество испаряющейся воды и замедлить перекристаллизационные процессы. С этой целью при дальнейших исследованиях в цементы CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 вводили С-3 и ССК. Результаты показали (рис. 3), что добавки С-3 и ССК значительно увеличивают прочность цементного камня при твердении в нормальных условиях и сохраняют повышенную прочность после термообработки при 150 °С.

С применением РФА и ДТА, а также оптической микроскопии [21] установлено, что скорость гидратации цемента в присутствии добавок ускоряется, особенно значительно в присутствии ССК. Основными гидратными соединениями являются вытянутые в виде игл кристаллы, характерные для $\text{CaAl}_2\text{H}_{20}\text{O}_{14}$, и гексагональные пластинки $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{H}_{16}\text{O}_{13}$. При сушке цементного камня до 150 °С не обнаружен переход гексагональных гидроалюминатов кальция в кубическую форму $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{H}_{12}\text{O}_{18}$, что характерно для цемента без добавки. Выявлено, что в присутствии добавок основная часть кристаллизационной воды выделяется при 150 °С. При дальнейшем повышении температуры влага из образцов медленно испаряется, гидраты алюминатов кальция превращаются в $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ с последующим образованием при 900 °С исходного минерала CaAl_2O_4 . Более медленная перекристаллизация новообразований в присутствии добавок и испарение небольшого количества влаги вызывают меньшие нарушения в структуре цементного камня. Соответственно, и прочность цементного камня при всех температурах выше, чем прочность цемента без добавки. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами исследований пористости образцов: у образцов цемента с добавками при одних и тех же условиях термообработки она в 2,0–2,5 раза меньше, чем у образцов цемента без добавки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижение прочности огнеупорного бетона из алюминатов кальция при воздействии высоких температур вызвано удалением влаги и перекристаллизацией гидроалюминатов кальция. В результате перекристаллизационных процессов прочность цементного камня снижается, причем у образцов диалюмината кальция в меньшей степени, чем у образцов моноалюмината каль-

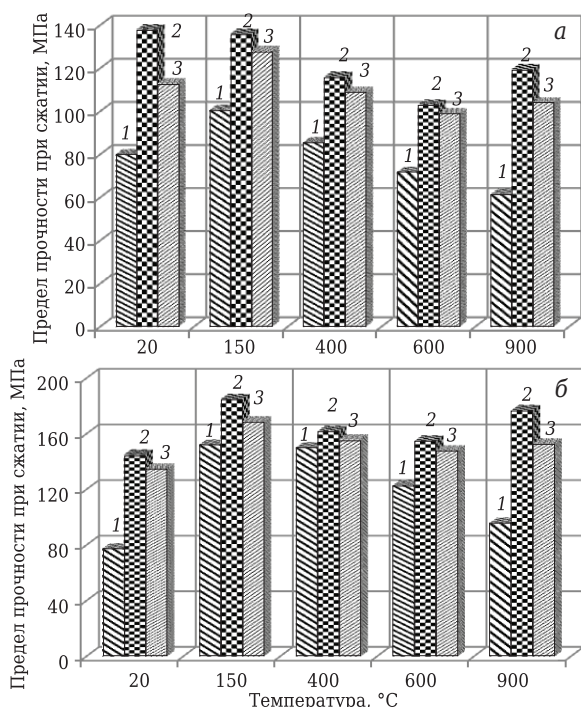


Рис. 3. Изменение предела прочности при сжатии образцов моно- (а) и диалюмината кальция (б) после твердения в воде 3 сут (20 °С) и после термообработки: 1 — без добавки; 2 — с добавкой ССК; 3 — с добавкой С-3

ция. Это обусловлено образованием большого количества $Al(OH)_3$ при твердении диалюмината кальция, что способствует уплотнению материала и увеличению контакта между образовавшимися продуктами гидратации цементного камня. Значительное количество $Al(OH)_3$ компенсирует отрицательное влияние перекристаллизационных процессов на структуру цементного камня, обуславливающих повышение его пористости.

Введением в аллюминатные цементы добавок суперпластификатора С-3 и сульфосалициловой

кислоты ССК можно уменьшить количество воды при изготовлении бетона. В присутствии добавок происходят более медленная перекристаллизация новообразований и испарение небольшого количества влаги, что вызывает меньшие нарушения в структуре цементного камня. Соответственно, прочность цементного камня при всех температурах выше, чем у цемента без добавок. Таким образом, введение добавок к аллюминатным цементам позволит в конечном счете уменьшить потерю прочности бетона при его нагревании.

Библиографический список

1. **Кашеев, И. Д.** Неформованные огнеупоры : справочное изд. В 2-х т. / И. Д. Кашеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский. — 2-е изд. ; под ред. И. Д. Кашеева. — М. : Теплотехник, 2004. — 400 с.
2. **Некрасов, К. Д.** Состояние и перспектива развития научных исследований и применения жаростойких бетонов / К. Д. Некрасов // Исследования в области жаростойкого бетона. — М. : НИИЖБ, 1981. — С. 14–30.
3. **Кузнецова, Т. В.** Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, И. Талабер. — М. : Стройиздат, 1989. — 267 с.
4. **Alonso, M. C.** Aluminate based cement for concrete to be used as thermal energy storage in solar thermal electricity plants / M. C. Alonso, J. Vera-Agullo, L. Guerreiro [et al.] // Cement and Concrete Research. — 2016. — Vol. 82. — P. 74–86.
5. **Khalik, Wasim.** High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete/ Wasim Khalik, Hammad Anis Khan // Construction and Building Materials. — 2015. — Vol. 94. — P. 475–487.
6. **Wang, Yulong.** Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables / Yulong Wang, Boquan Zhu, Xiangcheng Li, Pingan Chen // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 1, part A. — P. 711–720.
7. **Heikal, M.** Physico-mechanical characteristics and durability of calcium aluminate blended cement subject to different aggressive media / M. Heikal, M. M. Radwan, O. K. Al-Duaij // Construction and Building Materials. — 2015. — Vol. 78. — P. 379–385.
8. **Бурлов, И. Ю.** Получение аллюминатных и алюмоферритных клинкеров в печном агрегате плазменного типа / И. Ю. Бурлов, Ю. А. Бурлов, Ю. Р. Кривобородов // Цемент и его применение. — 2002. — № 6. — С. 25–28.
9. **Tian, Yongpan.** Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction / Yongpan Tian, Xiaolin Pan, Haiyan Yu, Ganfeng Tu // J. Alloys Compd. — 2016. — Vol. 670. — P. 96–104.
10. **Zhang, Di.** Mineral transition of calcium aluminate clinker during high-temperature sintering with low-lime dosage / Di Zhang, Xiaolin Pan, Haiyan Yu, Yuchun Zhai // J. Mater. Sci. Technol. — 2015. — Vol. 31, № 12. — P. 1244–1250.
11. **Samchenko, S. V.** Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements / S. V. Samchenko, Y. R. Krivoborodov, I. Y. Burlov // 17th International multidisciplinary scientific geoconference - SGEM 2017, Bulgaria, 2017. — Vol. 17, № 62. — P. 465–472.
12. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминиотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, С. И. Гильверг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.
13. **Arbi, K.** Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite / K. Arbi, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 8. — P. 9237–9245.
14. **Mladenović, A.** Calcium aluminate rich secondary stainless steel slag as a supplementary cementitious material / A. Mladenović, B. Mirtiĉ, A. Meden, V. Z. Serjun // Construction and Building Materials. — 2016. — Vol. 116. — P. 216–225.
15. **Ewais, E. M. M.** Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement / E. M. M. Ewais, N. M. Khalil, M. S. Amin [et al.] // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 8. — P. 3381–3388.
16. **Некрасов, К. Д.** Тяжелый бетон в условиях повышенных температур / К. Д. Некрасов, В. В. Жуков, В. Ф. Гуляева. — М. : Стройиздат, 1972. — 128 с.
17. **Kouznetsova, T. V.** Influence of minor components on the phase composition of high aluminate cements / T. V. Kouznetsova, Y. R. Krivoborodov, A. A. Abdel Kader // 3rd International symposium on cement and concrete. New Delhi, 1993. — Vol. 1. — P. VIII-31–VIII-34
18. **Кривобородов, Ю. Р.** Влияние минеральных добавок на гидратацию глиноземистого цемента / Ю. Р. Кривобородов, А. А. Бойко // Техника и технология силикатов. — 2011. — № 4. — С. 12–15.
19. **Самченко, С. В.** Гидратация и свойства коррозионностойкого глиноземистого цемента с добавкой карбоната кальция / С. В. Самченко // Техника и технология силикатов, 2003. — Т. 10, № 1/2. — С. 12–19.
20. **Абзаев, Ю. А.** Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю. А. Абзаев, Ю. С. Саркисов, Т. В. Кузнецова [и др.] // Инженерно-строительный журнал. — 2014. — № 3. — С. 56–62.
21. **Кузнецова, Т. В.** Микроскопия материалов цементного производства / Т. В. Кузнецова, С. В. Самченко. — М. : МИКХиС, 2007. — 304 с.
22. **ГОСТ 4478–78.** Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия (с изменением № 1) (Reagents. Sulphosalicylic acid, 2-aqueous. Specifications). — М. : Стандартинформ, 2008. ■

Получено 05.02.18

© Ю. Р. Кривобородов, С. В. Самченко,
Т. В. Кузнецова, 2018 г.

Д. т. н. И. Пундиене (✉), д. т. н. И. Пранцкевичене, А. Кайрите

Научный институт термоизоляции Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

УДК 666.974.2:666.762.852

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ SiC-ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЖАРОСТОЙКОГО СРЕДНЕЦЕМЕНТНОГО БЕТОНА

Приведены результаты исследований свойств измельченного различными способами (помолом и дезинтегрированием) SiC на морфологию полученных частиц. Установлено, что измельченный дезинтегрированием SiC в количестве 10–20 % в составе жаростойкого бетона по сравнению аналогичным количеством молотого SiC улучшает механические свойства бетона после твердения и обжига от 11 до 23 %, снижает его усадку до 25 % и до 20 % повышает термостойкость.

Ключевые слова: SiC-заполнитель, способ измельчения заполнителя, алюминатный цемент, жаростойкий бетон.

ВВЕДЕНИЕ

В современном строительстве тепловых агрегатов наиболее часто используют жаростойкие бетоны. Важную роль при разработке составов жаростойких бетонов играет технико-экономический выбор оптимальных заполнителей. Наиболее доступные шамотные заполнители в ряде случаев не обеспечивают требуемых характеристик материала, таких как прочность, термостойкость при резкой смене температур, коррозионная стойкость, и обладают невысокими плотностью ($1,8\text{--}2,3\text{ кг/м}^3$) и пределом прочности при сжатии (26–30 МПа), высокими водопоглощением (6–10 %) и ТКЛР ($5,5\cdot 10^{-6}\text{--}6,0\cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$). Наилучшими характеристиками обладают карбидкремниевые заполнители, которые по экономическим соображениям можно получить из лома бывших в употреблении SiC-изделий. Такие изделия характеризуются высокими плотностью ($2,5\text{--}3,5\text{ кг/м}^3$) и прочностью при сжатии (до 80 МПа), низкими водопоглощением (3,5 %) и ТКЛР при 20–1000 °С ($3,5\cdot 10^{-6}\text{--}4,0\cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$), высокой коррозионной и термической стойкостью, не смачиваются расплавами [1]. Исследования показали, что [2] частичная замена (на 50 % от количества заполнителя) шамотного заполнителя на SiC в составе среднецementного жаростойкого бетона улучшает реологические

характеристики бетонного теста (на 12 %), повышает предел прочности при сжатии (на 10 %) и его термостойкость (на 30 %) по сравнению с термостойкостью бетона на шамотном заполнителе [3]. Однако, по другим данным [4], с увеличением количества добавки SiC фракции 5–10 мм от 10 до 30 % в составе жаростойкого бетона с алюмосиликатными заполнителями незначительно снижаются его плотность и прочность после обжига. Авторы [4] указывают на возможность снижения плотности за счет выгорания углерода и необходимость тщательного подбора зернового состава заполнителя.

Результаты исследований влияния количества углерода в SiC на термомеханические характеристики огнеупорных композитов показали [5, 6], что увеличение количества углерода в SiC значительно ухудшает термомеханические характеристики композитов. Известны также исследования [7, 8], указывающие на необходимость формирования на бетонах с SiC покрытий, защищающих заполнитель от процессов окисления при температурах выше 1300 °С. Установлено также, что присутствие несвязанного кремния в SiC-заполнителях улучшает термомеханические характеристики бетона [9].

Установлено, что для достижения лучших механических характеристик заполнителя по сравнению с традиционными дроблением и помолом целесообразно его измельчение в дезинтеграторе с применением способа механоактивации твердых веществ [10]. Этот способ обеспечивает активирование поверхности тонкодисперсных материалов в 1,5–2,0 раза, которое выражается



И. Пундиене
E-mail: ina.pundiene@gmail.com

в ряде случаев повышенной реакционной способностью в ходе последующих технологических операций [11]. Основным критерием активирования являются увеличение удельной поверхности материалов и, как следствие, изменение основных физико-механических свойств, облегчающих вступление таких материалов в твердофазные реакции с другими материалами. Однако максимальное количество приготовленного таким образом порошка обусловлено нормативными требованиями и принципами целесообразности применения дорогостоящего заполнителя, поскольку механоактивация частиц — это энергоемкий процесс и применение механоактивированного заполнителя значительно удорожает себестоимость жаростойкого бетона. Поэтому целесообразно только часть (до 20 %) шамотного заполнителя заменить на карбидкремниевый. Заменяв тонкодисперсные фракции молотого SiC-заполнителя на заполнитель, измельченный в дезинтеграторе, можно ожидать более высокие механические характеристики жаростойкого бетона. Поэтому цель настоящей работы — проведение сравнительных исследований жаростойкого бетона на основе алюминатного цемента с добавками измельченных различным способом SiC-заполнителей и контрольного состава бетона с шамотным заполнителем, оценка влияния способа измельчения SiC на основные свойства среднецементного жаростойкого бетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Один из заполнителей на основе SiC получали в лабораторном дезинтеграторе-сепараторе DSL-115, состоящем из двух систем роторов диаметром 480 мм и трех рядов штырей/лезвий. Частота вращения роторов 3000 об/мин, скорость удара 150 м/с. Удельная энергия измельчения 25,2 кВт·ч/т. Механизм разрушения заполнителя можно разделить на несколько стадий: поперечное разрушение структуры в макромасштабе под воздействием ударных нагрузок и разделение заполнителя на более мелкие фрагменты. Другой заполнитель на основе SiC мололи в лабораторной шаровой мельнице.

Бетонную смесь готовили в специальном смесителе принудительного смешивания типа Хобарта (56 об/мин) вместимостью 20 л. Температура помещения и компонентов бетона составляла (20 ± 1) °C. Сухие компоненты смеси смешивали в течение 3 мин, затем доливали воду (75 % общего содержания воды) и перемешивали в течение 3 мин, затем доливали оставшуюся воду и перемешивали смесь в течение 3 мин. Смесь была уложена в формы размерами 70×70×70 и 40×40×160 мм. Параметры экзотермической реакции цементных паст с различными заполнителями определяли по методике фирмы Alcoa [12].

Физико-механические свойства образцов бетона оценивали по ГОСТ 20910 и LST EN 1402. Скорость прохождения ультразвукового импульса (УЗИ) в образцах определяли на приборе Pundit 7. Для исследований структуры образцов КК-Д и КК-М был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM-7600F фирмы JEOL (разрешение 1,5 нм). Предел прочности при сжатии жаростойкого бетона после 3-сут твердения, сушки и обжига при 800, 1000 и 1200 °C определяли на гидравлическом прессе ALPHA 3-3000 S в соответствии с требованиями LST EN 12390-3:2009. Термоциклы с нагревом до 800 °C и охлаждением между двумя водоохлаждаемыми металлическими плитами проводили на образцах размерами 40×40×160 мм [13]. Образцы в течение 40 мин находились в нагретой до 800 °C печи, а затем их охлаждали в течение 40 мин. После 1, 3 и 7 термоциклов определяли скорость УЗИ в образцах и рассчитывали снижение УЗИ после термоциклов по отношению к УЗИ после обжига при 800 °C.

При исследовании были использованы следующие материалы: микрокремнезем (МЗ) марки RW-Fuller (SiO₂ 96,1 %) со средним размером частиц около 150 нм; глиноземистый цемент Gorkal-70 (Г70, Al₂O₃ не менее 70 %) с насыпной плотностью 1100 кг/м³, удельной поверхностью 0,40 м²/г, минимальным количеством фракции мельче 63 мкм не менее 88 %, огнеупорностью не ниже 1630 °C; крупный шамотный (ШК) заполнитель (<10 мм) из шамотного кирпича марки ША (Al₂O₃ ≥ 30 %) путем дробления и отсева на ситах. Для снижения В/Ц в бетонах применяли дефлокулянт Castament FS 30 (F-30), относящийся к группе поликарбоксилатных эфиров.

SiC-заполнитель был получен из лома SiC-изделий. Химический состав лома, мас. %: SiC 96,2, SiO₂ 2,1, Al₂O₃ 1,2, Fe₂O₃ 0,3, CaO 0,2. Лом SiC-изделий имеет плотность 3120 кг/м³. Для исследований SiC готовили двумя способами — дезинтеграцией и помолом в шаровой мельнице. После обработки в дезинтеграторе полученный порошок (КК-Д) был просеян через набор сит (табл. 1). Полученный вторым способом заполнитель КК-М готовили помолом в лабораторной шаровой мельнице с дальнейшим просеиванием через сита (см. табл. 1) и сбором необходимого количества каждой из фракций таким образом, чтобы гранулометрический состав заполнителя КК-М соответствовал гранулометрическому составу заполнителя КК-Д. Установлено, что насыпная плотность обоих заполнителей различается: КК-Д 1270, КК-М 1300 кг/м³. Удельная поверхность КК-Д 0,30, КК-М 0,28 м²/г. Молотый шамот (ШМ) также готовили помолом в лабораторной шаровой мельнице. Насыпная плотность ШМ 1120 кг/м³, удельная поверхность 0,37 м²/г; гранулометрический состав ШМ представлен в табл. 1.

Таблица 1. Гранулометрический состав КК-Д и ШМ

Материал	Количество, %, остатка на сите, мм							
	0,5	0,250	0,125	0,09	0,063	0,045	0,025	<0,025
КК-Д	2,5	10,6	17,3	19,0	20,5	9,8	12,9	8,4
ШМ	1,7	3,5	10,6	30,0	33,7	15,6	3,3	1,6

Для сравнительных исследований параметров гидратации цемента (времени и температуры экзотермического максимума) в зависимости от применяемого заполнителя были проведены испытания трех составов (табл. 2). Для исследования влияния способа измельчения и количества заполнителя на физико-механические свойства бетона было приготовлено 9 составов (табл. 3). В первом контрольном составе *T* применяли только ШК и ШМ, в составах *P1-P4* в качестве молотого заполнителя — КК-М в количестве 5–20 %, в составах *D1-D4* — такое же количество КК-Д. Увеличение содержания КК-М и КК-Д осуществляли за счет снижения количества ШМ в составе. Количество воды в составах было постоянным и составляло 11,5 % (сверх 100 % сухих компонентов).

Для сравнения влияния способов обработки на морфологию частиц были проведены микроскопические исследования формы и поверхности частиц КК-Д и КК-М сразу после помола и обработки в дезинтеграторе (рис. 1). В образце КК-М (см. рис. 1, а) наблюдается большее количество мелких частиц (<5 мкм), чем в образце КК-Д (см. рис. 1, б). Форма частиц КК-Д (рис. 1, з) прямоугольная, частицы массивные, обладают развитой шероховатой поверхностью с множеством неровностей, дефектов и сколов. Форма частиц КК-М цилиндрическая (рис. 1, е), поверхность частиц ровная, практически не поврежденная. При 100000-кратном увеличении (см.

рис. 1, е) видно, что поверхность частиц КК-Д покрыта более крупными агломератами размерами 50–900 нм. Можно заключить, что способ обработки влияет на форму и размеры частиц — после обработки в дезинтеграторе получены более крупные частицы заполнителя прямоугольной формы с более развитой поверхностью.

Влияние заполнителей КК-Д и КК-М, их ускоряющее или тормозящее действие на процесс гидратации цемента определяли методом измерения температуры и времени экзотермических максимумов. Результаты исследований показали (рис. 2), что заполнитель ШМ (состав 1, см. табл. 2) менее, чем другие заполнители, замедляет процесс гидратации цемента. С заполнителем ШМ индукционный период длится 420 мин, экзотермический максимум достигается через 525 мин, а температура экзотермического эффекта составляет 101 °С. Замена ШМ на КК-М в составе 2 почти на 50 мин продлевает процесс гидратации цемента и индукционный период длится 470 мин, время экзотермического максимума 550 мин, а температура достигает 103 °С. Замена ШМ на КК-Д (состав 3) продлевает индукционный период до 500 мин, а экзотермический максимум фиксируется через 600 мин, температура экзотермического эффекта достигает 110 °С. Сравнивая между собой влияние КК-М и КК-Д, можно заметить, что частицы КК-Д на 6,4 % продлевают индукционный период и на 9 % время экзотермического максимума, причем температура экзотермического эффекта возрастает на 9 °С, т. е. на 7,1 %. Известно, что частицы КК-М и КК-Д труднее смачиваются водой, чем частицы ШМ, что может влиять на перераспределение воды между зернами заполнителя и частицами цемента и задержку гидратации [14]. Возможно также влияние на процессы гидратации фактора обработки частиц, их поверхностной энергии [15]. Можно предположить, что форма и размеры, чем у КК-М, удельная поверхность и дефектность частиц КК-Д влияют на время и температуру экзотермического максимума в цементном тесте [16, 17].

Сравнительные исследования предела прочности при сжатии образцов всех составов, прошедших испытания после твердения в течение 3 сут, сушки и обжига при 800, 1000 и 1200 °С (рис. 3), показали, что образцы составов *T* с заполнителем ШМ, *P1* (заполнитель КК-М) и *D1* (заполнитель КК-Д) обладают наименьшей прочностью. Очевидно, минимальные количества КК-М и КК-Д не способствуют увеличению прочности образцов, однако увеличение их количества от 10 до 20 % ведет к небольшому (4–8 % с КК-М) и большему (до 15 % с КК-Д) увеличению прочности после твердения. Влияние способа обработки заполнителя на прочностные характеристики подтверждается ранее проведенными исследованиями [18].

По сравнению с прочностью после твердения прочность образцов составов *T*, *P1-P3* и *D1* после сушки снижается; в образцах остальных

Таблица 2. Составы цементного теста с заполнителями ШМ, КК-Д и КК-М для исследования экзотермической температуры

Состав	Содержание, %				
	Г70	КК-М	КК-Д	ШМ	вода (сверх 100 % сухих компонентов)
1	50,0	–	–	50,0	20,0
2	50,0	50,0	–	–	20,0
3	50,0	–	50,0	–	20,0

Таблица 3. Составы бетонов с заполнителями ШМ, КК-Д и КК-М

Состав	Содержание, %						
	Г70	КК-М	КК-Д	МЗ	ШМ	ШК	F-30
<i>T</i>	12,0	–	–	5	30,0	53	0,1
<i>P1</i>	12,0	5	–	5	25	53	0,1
<i>P2</i>	12,0	10	–	5	20	53	0,1
<i>P3</i>	12,0	15	–	5	15	53	0,1
<i>P4</i>	12,0	20	–	5	10,0	53	0,1
<i>D1</i>	12,0	–	5	5	25,0	53	0,1
<i>D2</i>	12,0	–	10	5	20	53	0,1
<i>D3</i>	12,0	–	15	5	15	53	0,1
<i>D4</i>	12,0	–	20	5	10	53	0,1

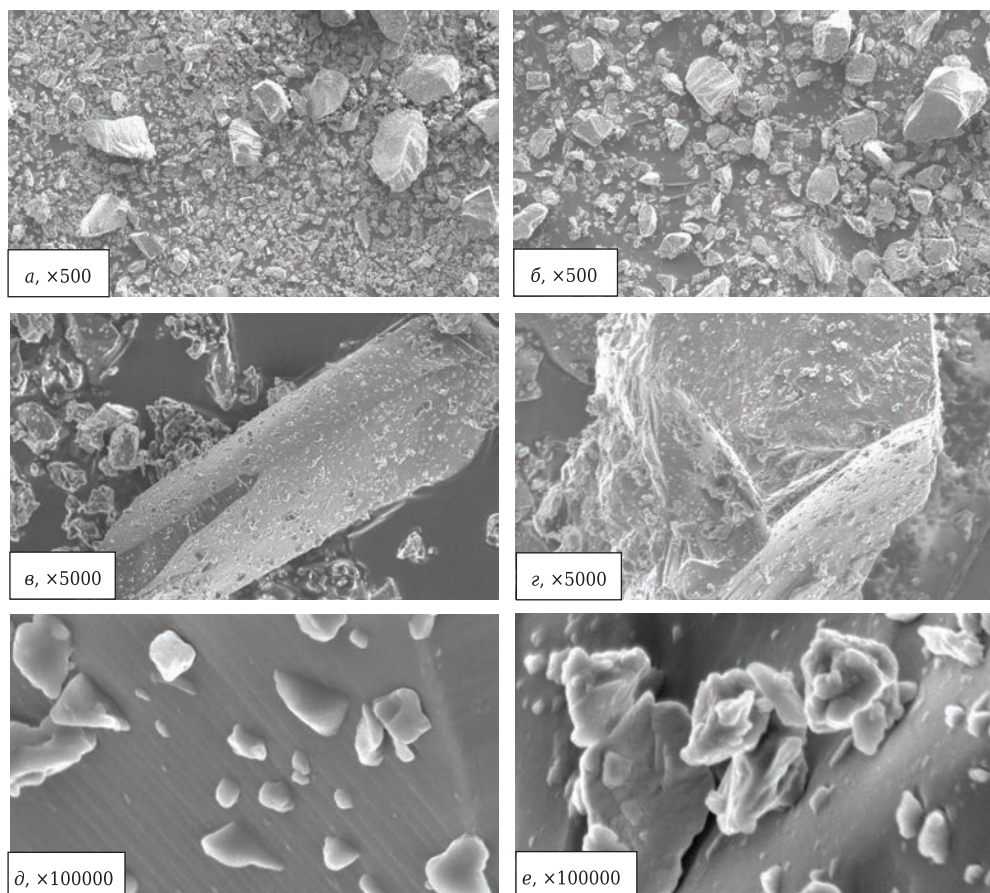


Рис. 1. Частицы КК-М (а, в, д) и КК-Д (б, г, е) при разном увеличении

составов наблюдается рост прочности. Таким образом, в составах Д2–Д4 и Р4 количество заполнителя, форма частиц и поверхностная энергия способствуют увеличению прочности образцов. Замена заполнителя ШМ на КК-М (составы Р2–Р4) повышает предел прочности при сжатии образцов в пределах 6,5–11,0 % по сравнению с образцами состава Т, а замена заполнителя ШМ на КК-Д (составы Д2–Д4) повышает аналогичные показатели на 6–19 %.

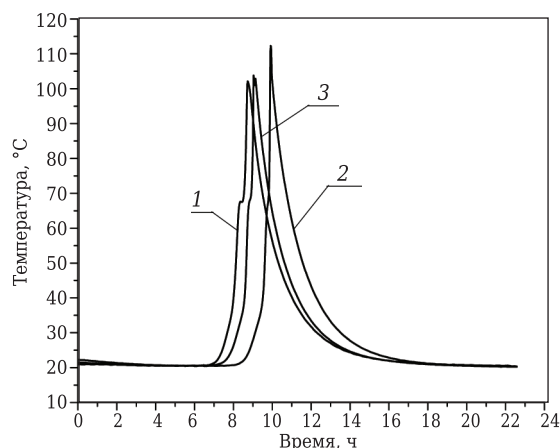


Рис. 2. Процесс гидратации в цементном тесте с заполнителями ШМ (1), КК-Д (2) и КК-М (3)

После обжига при 800 °С в образцах составов Р4 и Д2–Д4 наблюдается значительный прирост прочности по сравнению с образцами состава Т. В образцах составов Р1–Р2 и Д1 низкое количество заполнителя не оказывает позитивного влияния на прочность. Эффективность КК-М в сравнении с ШМ (составы Р2–Р4) составляет 3,0–5,5 %, а КК-Д (составы Д2–Д4) 11,5–19,5 % по сравнению с прочностью образцов состава Т. После обжига при 1000 °С во всех составах наблюдается значительное снижение прочности, связанное с полиморфными превращениями МЗ и рекристаллизацией цементных минералов.

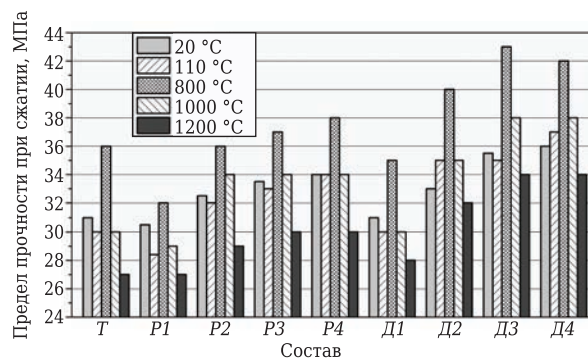


Рис. 3. Предел прочности при сжатии образцов составов Т, Р1–Р4 и Д1–Д4 после твердения, сушки и обжига

Однако и в данном случае значения прочности в образцах с КК-Д на 8,8–36 % выше, чем у образцов с КК-М, а наименьшей прочностью обладают образцы состава *T*. После обжига при 1200 °С прочность образцов снижается тем больше, чем меньше количество КК-М и КК-Д в составе. Значения прочности в образцах с КК-Д на 3,7–23 % выше, чем в образцах с КК-М. Наименьшей прочностью обладают образцы состава *T*. Значения прочности образцов составов *D2–D4* после обжига при данной температуре снижаются минимально, что указывает на позитивное влияние 10–15 % КК-Д на структуру образцов, улучшение сцепления заполнителя с цементной матрицей. Сравнивая эффективность равных количеств КК-М и КК-Д в составе, можно заметить, что повышение количества КК-Д в составе ведет к увеличению прочности образцов во всем интервале температур в среднем на 10–11 %; особенно это заметно для температур 800 и 1200 °С.

Результаты измерения плотности образцов показали, что повышение количества КК-Д и КК-М в составе ведет к увеличению плотности на 1,3–1,7 % после обжига при 1200 °С. Значения плотности образцов состава *T* составляют 1975, составов *P4* и *D4* 2000 и 2018 кг/м³ соответственно.

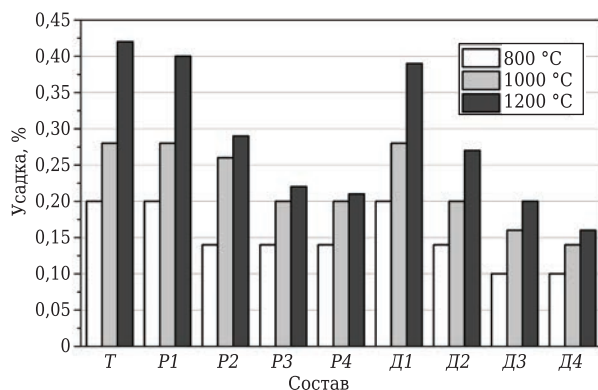


Рис. 4. Усадка образцов составов *T*, *P1–P4* и *D1–D4* после обжига при 800, 1000 и 1200 °С

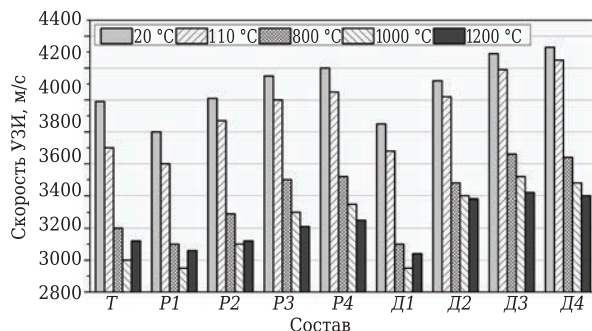


Рис. 5. Скорость УЗИ в образцах составов *T*, *P1–P4* и *D1–D4* после твердения, сушки и обжига при 800, 1000 и 1200 °С

Важным параметром является усадка. Повышение температуры обжига (800, 1000 и 1200 °С) увеличивает усадку образцов всех составов (рис. 4). По сравнению с образцами состава *T* заполнители КК-М и КК-Д пропорционально количеству в составе снижают усадку образцов после обжига. Наибольшее увеличение усадки наблюдается после обжига при 1200 °С. Усадка образцов состава *T* составляет 0,42 %, составов *P1–P4* 0,4–0,21 %, *D1–D4* 0,4–0,16 %. Очевидно, заполнитель КК-Д, особенно при его количестве 15–20 %, способствует снижению усадки образцов. Возможно, прямоугольная форма частиц КК-Д обеспечивает создание более устойчивого, менее подверженного деформациям структурного каркаса бетона.

Измерения скорости УЗИ в образцах бетона в основном подтверждают прочностные показатели и тенденции повышения скорости УЗИ с увеличением количества КК-М и КК-Д в составе. После твердения образцы всех составов обладают наибольшими значениями скорости УЗИ (рис. 5), процесс сушки вследствие удаления воды снижает скорость УЗИ в образцах составов *P1–P4* на 5,30–3,57 %, *D1–D4* на 4,20–1,85 %, состава *T* на 7,3 %. Обжиг при 800 °С снижает скорость УЗИ по сравнению с значениями после твердения в образцах составов *P1–P4* на 18,5–16,2 %, *D1–D4* на 12,4–15,8 %, состава *T* на 19,8 %. После обжига при 1000 °С снижение скорости УЗИ в образцах составов *P1–P4* составляет 22,4–20,2 %, *D1–D4* 23,4–19 %, состава *T* 24,8 %. После обжига при 1200 °С в образцах составов *T*, *P1–P2* и *D1* наблюдается небольшое увеличение скорости УЗИ (на 2–3 %) вследствие роста усадки, а в образцах составов *P3–P4* и *D2–D4* наблюдается дальнейшее снижение скорости УЗИ, также колеблющееся в пределах 2–3 %, поскольку увеличение усадки было незначительным. Следует отметить также, что после обжига при 1200 °С скорость УЗИ в образцах составов *P1–P4* заметно ниже (в пределах 3060–3250 м/с), чем в составах *D1–D4* (3040–3400 м/с), а в образцах состава *T* составляет 3120 м/с. Эти результаты подтверждают позитивное влияние КК-Д на структуру образцов.

Термостойкость образцов в большой мере зависит от скорости распространения трещин. Зарождение трещин в образце обуславливается ТКЛР и особенностями микроструктуры. При наличии структурных микротрещин распространение и рост термических трещин задерживаются, т. е. «технологические» микротрещины являются препятствием для распространения термических трещин [19]. Оценка термостойкости образцов бетонов (рис. 6) по изменению скорости УЗИ в образцах после 1-, 3- и 7-го термоциклов показала, что образцы составов *D2–D4* с КК-Д имеют преимущество по сравнению с образцами с ШМ и КК-М; скорость УЗИ в них после 7 термоциклов выше. Наибольшее снижение

скорости УЗИ в образцах происходит после 1-го цикла (рис. 7). Очевидно, образцы с ШМ подвержены большей деструкции, чем образцы с КК-М и КК-Д: по сравнению со скоростью УЗИ после 800 °С снижение скорости УЗИ после 1-го цикла в образцах с ШМ составляет 25 %, в образцах с КК-М 21,2–16,47 %, с КК-Д 17,5–12,1 %. Дальнейшее снижение скорости УЗИ после 3-го и 7-го циклов составляет 4–6 и 6–8 %. Очевидно, способ обработки заполнителя, позволяющий получить частицы прямоугольной формы с развитой поверхностью, влияет на термостойкость образцов, поэтому образцы составов Д2–Д4 меньше подвержены процессам деструкции и изменения структуры в них меньше, чем в образцах с ШМ и КК-М.

По результатам проведенных исследований можно заключить, что способ обработки заполнителя значительно влияет на физические свойства заполнителя, поэтому наиболее эффективным заполнителем является КК-Д, измельченный в дезинтеграторе, а добавка КК-Д в количестве 15–20 % позволяет достичь наиболее высоких прочностных и удовлетворительных усадочных показателей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что способ измельчения заполнителя значительно влияет на форму его частиц и удельную поверхность. В результате дезинтегрирования в КК-Д преобладают массивные частицы прямоугольной формы с развитой неровной поверхностью, а в результате помола в КК-М — частицы цилиндрической формы с очень ровной поверхностью.

Физические характеристики заполнителей КК-Д и КК-М влияют на ход гидратации алюминатного цемента. Заполнитель КК-М по сравнению с заполнителем ШМ продлевает процесс гидратации цемента, а заполнитель КК-Д — тормозит. Минимальное количество (5 %) заполнителей КК-М и КК-Д в составе бетона не превышает значений прочности контрольного состава на основе шамота после твердения, сушки и обжига при 800, 1000 и 1200 °С. Сравнивая эффективность равных количеств КК-М и КК-Д в составе, можно заметить, что увеличение количества КК-Д в составе ведет к росту прочности образцов во всем интервале температур от 11 до 23 %.

По сравнению с контрольным составом на основе шамота заполнители КК-М и КК-Д пропорционально количеству в составе снижают усадку образцов после обжига. Эффективному снижению усадки образцов способствует 15–20 % заполнителя КК-Д в составе. Увеличение количества заполнителей КК-М и КК-Д в составе бетона по сравнению с бетоном контрольного состава на основе шамота способствует уплотнению структуры и росту значений УЗИ.

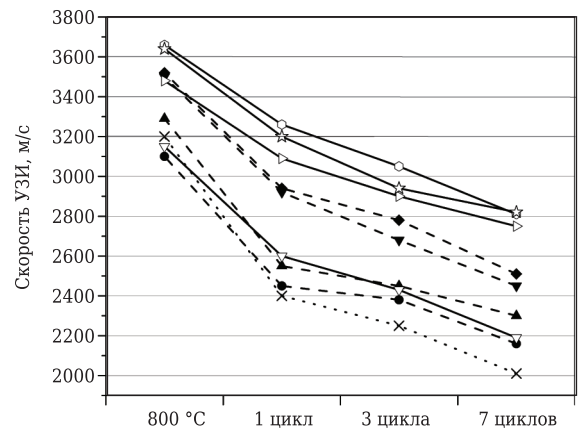


Рис. 6. Скорость УЗИ в образцах составов Т (x), Р1–Р4 (●, ▲, ▼, ◆) и Д1–Д4 (▷, ▽, ○, ☆) после обжига при 800 °С и термоциклирования

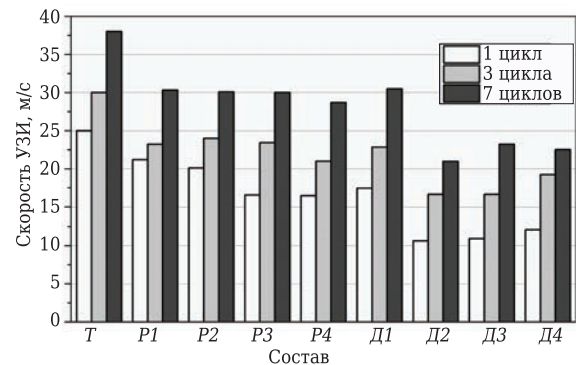


Рис. 7. Процентное соотношение падения скорости УЗИ в образцах составов Т, Р1–Р4 и Д1–Д4 после термоциклирования по отношению к скорости УЗИ после обжига при 800 °С

Способ обработки заполнителя КК-Д влияет на структуру бетона, поэтому образцы с КК-Д меньше подвержены деструкции в процессе испытаний на термостойкость. Оценка термостойкости образцов бетонов показала, что образцы с КК-Д имеют преимущество по сравнению с образцами с ШМ и КК-М. Возможно, прямоугольная форма частиц КК-Д способствует созданию более устойчивого, менее подверженного деформациям структурного каркаса бетона. Способ обработки SiC значительно влияет на физические свойства заполнителя, поэтому наиболее эффективной добавкой является SiC, измельченный в дезинтеграторе. Более высокие прочностные и низкие результаты усадки и термостойкости образцов достигнуты с количеством в бетоне 15–20 % SiC.

Библиографический список

1. Luz, A. P. Hot elastic modulus of Al_2O_3 -SiC-SiO₂-C castables / A. P. Luz, M. Huger, V. C. Pandolfelli // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37. — P. 2335–2345.

2. **Гоберис, С.** Исследование физико-механических характеристик среднецементного жаростойкого бетона на шамотно-карбидкремниевых заполнителях и его практическое применение / С. Гоберис, И. Пундене, В. Антонович, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2005. — № 9. — С. 59–63.

Goberis, S. Physicomechanical properties of medium-cement refractory castables containing chamotte-silicon carbide fillers tested for practical applications / S. Goberis, I. Pundene, V. Antonovich, R. Stonis // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 333–337.

3. **Каменских, В. А.** Карбидкремниевые огнеупорные бетоны / В. А. Каменских, И. Д. Кашеев, Н. А. Митюшов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 12. — С. 36–39.

Kamenskikh, V. A. Silicon carbide refractory castables / V. A. Kamenskikh, I. D. Kashcheev, N. A. Mityushov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 6. — P. 412–415.

4. **Durmus, C.** Evaluation of SiC additives in alumina-based castable refractories / C. Durmus, R. Mingu, S. Ozgen // Conference on Refractory Castables, Praha, 23–24 November 2001. — P. 41–45.

5. **Amin, M. H.** The effect of nanosized carbon black on the physical and thermomechanical properties of Al_2O_3 –SiC– SiO_2 –C composite / M. H. Amin, M. A. Ebrahimabadi, M. R. Rahimpour // Journal of Nanomaterials — Special issue on nanocomposites for engineering applications. — 2009. — Vol. 2009. — P. 1–5.

6. **Luz, A. P.** Thermo-mechanical-chemical characterization of high-carbon-containing refractory castables / A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano [et al.] // Journal of the Technical Association of Refractories, Japan. — 2009. — Vol. 29, № 2. — P. 3–7.

7. **Hundere, A. M.** Norway castables for kiln furniture / A. M. Hundere, B. Myhre, B. Sandberg [et al.] // Proc. of 3rd International Symposium on Refractories. — 1998. — P. 201–205.

8. **Bahloul, O.** Young's modulus evolution at high temperature of SiC refractory castables / O. Bahloul, T. Chotard, M. Huger [et al.] // J. Mater. Sci. — 2010. — Vol. 45. — P. 3652–3660.

9. **Karamian, E.** Influence of additives on nano-SiC whisker formation in alumina silicate–SiC–C monolithic refractories / E. Karamian, A. Monshi // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36. — P. 811–816.

10. **Shishkin, A.** Using of cavitation disperser, for porous ceramic and concrete material preparation / A. Shishkin, A. Korjakins, V. Mironovs // World Academy of Science,

Engineering and Technology International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. — 2015. — Vol. 9, № 5. — P. 540–543.

11. **Peetsalu, P.** Micropowders produced by disintegrator milling / P. Peetsalu, D. Goljandin, P. Kulu [et al.] // Powder Metall. — 2003. — Vol. 3. — P. 99–110.

12. Alcoa calcium aluminate cement test methods brochure. Revision 5. — Frankfurt : Available through Alcoa Industrial Chemicals. — 1999. — 16 p.

13. **Антонович, В.** Методические особенности оценки термостойкости различных типов жаростойкого бетона на шамотных заполнителях / В. Антонович, М. Шюкшта, И. Пундене, Р. Стонис // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 47–51.

Antonovich, V. Procedural elements in estimation of the thermal shock resistance of different types of refractory concrete based on chamotte filler / V. Antonovich, M. Shyuksha, I. Pundene, R. Stonis // Refractories and Industrial Ceramics. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 70–74.

14. **Otroj, S.** The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al_2O_3 –SiC–C system / S. Otroj, M. A. Bahrevar, F. Mostarzadeh [et al.] // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31. — P. 647–653.

15. **Mehrotra, S. P.** Mechanical activation of gibbsite and boehmite: new findings and their implications / S. P. Mehrotra, T. C. Alex, G. Greifzu [et al.] // Transactions of the Indian Institute of Metals. — 2016. — Vol. 69, № 1. — P. 51–59.

16. **Terada, K.** Physicochemical properties and surface free energy of ground talc / K. Terada, E. Yonemochi // Solid State Ionics. — 2004. — Vol. 172. — P. 459–462.

17. **Cao, J.** Influence of mechanochemical effect on physical properties of boiler bottom slag. Cailiao Kexue Yu Gongyi / J. Cao, Y. Fang, R. Fan [et al.] // Mater. Sci. Technol. — 2015. — Vol. 23, № 4. — P. 111–114.

18. **Bumanis, G.** Compressive strength of cement mortar affected by sand microfiller obtained with collision milling in disintegrator / G. Bumanis, D. Bajarea // Procedia Engineering. — 2017. — Vol. 172. — P. 149–156.

19. **Соков, В. Н.** Высокотемпературная теплоизоляция нового поколения / В. Н. Соков, В. В. Соков // Промышленная тепловая изоляция. Применение и производство : науч.-техн. конф., Москва, 2004 г. / ОАО «Теплопроект». — 2004. ■

Получено 21.07.17

© И. Пундиене, И. Пранцкевичене,

А. Кайрите, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

25-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МЕТАСТАБИЛЬНЫМ, АМОРФНЫМ И НАНОСТРУКТУРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

2–6 июля 2018 г. г. Рим, Италия



ISMANAM
Roma 2-6 July 2018
25TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METASTABLE, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS
<http://ismanam2018.ism.cnr.it/>

Д. Т. Н. Г. Д. Апалькова (✉)

ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет»,
г. Челябинск, Россия

УДК 621.3.036.6.017:536.495

РАЗРУШЕНИЕ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОГО УДАРА

Проанализировано разрушение графитированных электродов при эксплуатации. Показано, что прогнозируемое поведение электродной колонны при термических ударах обеспечивает использование комплексных характеристик графитированных электродов: термостойкость материала электрода как технологический фактор их производства и зависимость допустимого тока эксплуатации от критерия качества элемента конструкции электрической печи — электродной колонны как эксплуатационный фактор.

Ключевые слова: термостойкость, графитированные электроды, термический удар, критерий качества, электродная колонна, допустимый ток эксплуатации.

Современные тенденции в технологии производства характеризуются интенсификацией процессов и существенным увеличением мощностей модернизируемых и вновь проектируемых видов оборудования, что повышает требования к качеству используемых материалов. Одним из важнейших свойств материала является термостойкость, определяющая его применимость и срок службы в различных условиях. Практически всегда термостойкость играет важную роль при наличии температурных градиентов.

Термостойкость можно определить как предел прочности материала при термических напряжениях — механических, возникающих в твердом теле вследствие неравномерного распределения температуры отдельных его частей или ограничения возможности его теплового расширения в целом. Термостойкость обосновывается как физическое свойство материалов, являющееся интегральным показателем во взаимосвязи с фундаментальными свойствами вещества. Исследователи термостойкости отмечают сложность проблемы, связанную с тем, что в научном плане не существует единого критерия ее оценки и универсальной методики определения [1, 2].

В зависимости от поставленных целей для расчета критериев термостойкости используют те или иные формулы, в основе которых лежат теоретические предпосылки, разработанные В. Д. Кинджери [3]. Расчетные критерии термостой-

кости предполагают наличие гомогенной изотропной структуры с линейной упругостью и хрупкостью. Однако углеграфитовые электродные материалы к числу таковых не относятся.

Вместе с тем достаточно широко используется формула критерия термостойкости, объединяющая, в частности, основные физико-механические характеристики углеграфитовых материалов [2, 3]:

$$T = \frac{\sigma_p \lambda}{E \alpha}, \quad (1)$$

где T — критерий термостойкости; σ_p — предел прочности на разрыв; λ — теплопроводность; E — модуль упругости; α — ТКЛР.

Наряду с расчетными практикуются физические методики оценки термостойкости. Термостойкость огнеупорных изделий оценивают числом циклов нагрева и охлаждения до частичного или полного разрушения или временем, необходимым для образования трещины в образце под воздействием термических напряжений в условиях радиального градиента температуры при локальном нагреве образца. Определение сопротивляемости разрушению, происходящему в результате резкой смены температур при поочередном нагреве до 1300 °С и охлаждении проточной водой, оценивается числом циклов нагрева и охлаждения до частичного или полного разрушения [4]. Этот метод прост в исполнении, но имеет ограниченную область применения и не подходит для высокотемпературных материалов. Известны физические методы оценки термостойкости высокотемпературных углеграфитовых материалов, в том числе в электрической дуге [5], но результаты испытания крупнозернистых материалов, к числу которых относится электродная продукция, существенно зависят от того, где сфокусирована дуга



Г. Д. Апалькова
E-mail: apalkova@yandex.ru

— в межзеренном промежутке, в области мелких, средних зерен или на крупном зерне, свойства которых различаются.

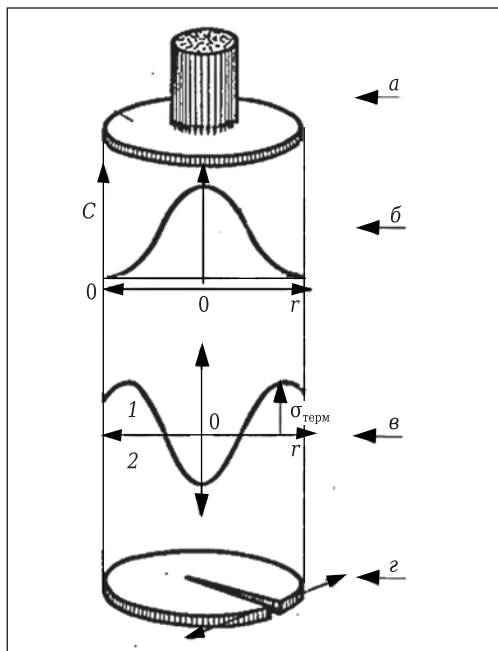


Рис. 1. Радиальное распределение термических напряжений $\sigma_{\text{терм}}$ в образце [7]: а — подвод электрического тока к образцу; б — радиальное распределение температуры; в — термические напряжения в образце: 1 — область растяжения; 2 — область сжатия; г — образование трещины ($\sigma_{\text{терм}} \geq \sigma_p$)

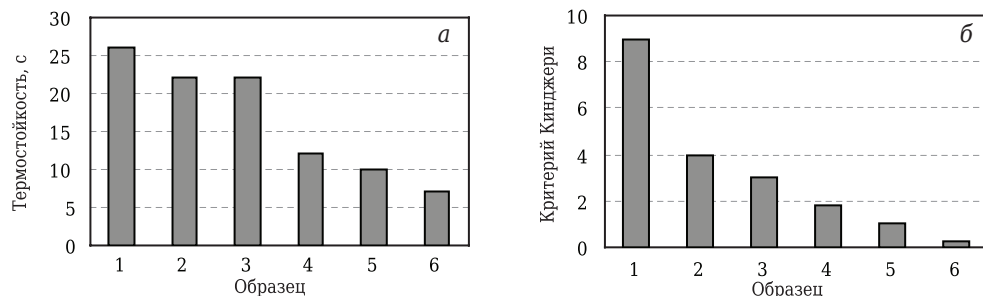


Рис. 2. Измеренные (а) и расчетные (б) значения термостойкости образцов 1–6 разных марок углеродных материалов одного назначения [7]

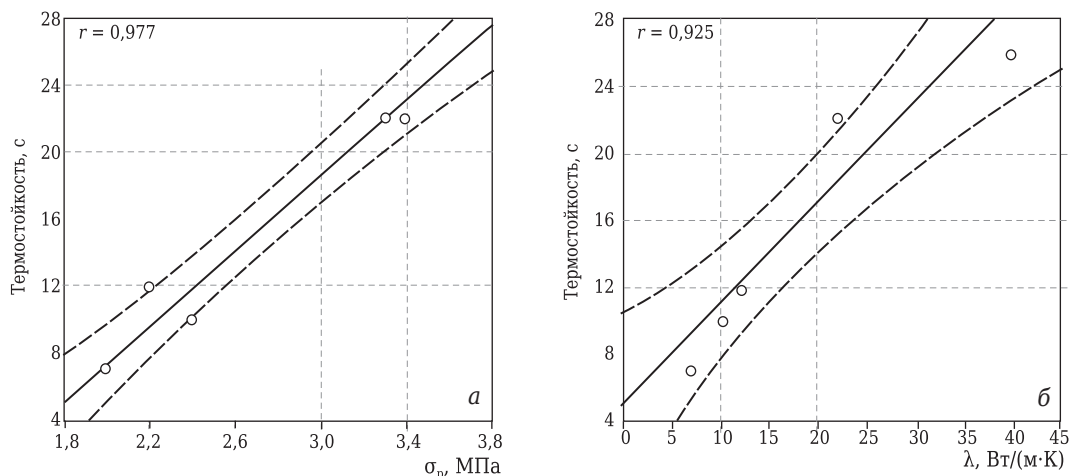


Рис. 3. Взаимосвязь корреляции пар термостойкость – предел прочности при разрыве σ_p (а) и термостойкость – теплопроводность λ (б) разных марок материалов одного назначения [7]

Для электродных крупнозернистых материалов достаточно широко используется электроконтактный способ определения термостойкости углеграфитовых материалов в условиях радиального градиента температуры. В основу метода положено создание термических напряжений в углеграфитовом образце путем его нагрева пропусканием электрического тока через участок в центре образца диаметром 0,2–0,4 его диаметра до разрушения. Показателем термостойкости выбрано время, необходимое для образования трещины в образце в нормированных условиях [6–9]. Характер радиального распределения температуры и вызванных температурным перепадом тангенциальных термических напряжений при этом показан на рис. 1 [7].

Результаты исследований углеродных материалов одного назначения шести различных марок и производителей показывают, что если тенденции изменения измеренных значений термостойкости и расчетного критерия Кинджери для исследованных марок в целом сохраняются, то масштаб их соотношений существенно различается (рис. 2) [7].

Анализ взаимосвязи измеренных значений термостойкости и физико-механических характеристик материала, входящих в формулу (1), показывает, что наибольший коэффициент корреляции r имеет пара термостойкость – σ_p , затем следует термостойкость – λ (рис. 3); по

остальным свойствам взаимосвязи слабее: по ТКЛР $r = 0,799$, по модулю упругости $r = 0,376$. Это свидетельствует о том, что термостойкость в области высоких температур имеет свои специфику и закономерность [7].

Изучение термостойкости позволяет проводить сравнительный анализ широкого класса углеграфитовых электродных материалов и оптимизацию их потребления в промышленных условиях [8, 9]. Принимая во внимание, что физико-механические характеристики, входящие в критерий термостойкости формулы (1), регулируются технологическими параметрами производства (видом и свойствами используемого сырья и гранулометрией наполнителя, степенью совершенства кристаллической структуры в результате термообработки, наличием дополнительных технологических приемов — добавки, пропитка и др.), термостойкость может служить квалификационным параметром в качестве технологического фактора [9].

Оценивая графитированные электроды, следует отметить их специфику как элементов конструкции токоподводов. Перед использованием из электродов формируют электродные колонны. Они являются расходуемыми со стороны электрической дуги, и по мере их расхода с противоположной стороны их наращивают новыми электродами через резьбовое соединение в системе ниппель — ниппельное гнездо электрода [10]. В этой системе ниппель подвержен более значительным нагрузкам, чем электрод, что предопределяет некоторое различие их свойств и, соответственно, технологические параметры производства. При формировании требований к электродам по техническим характеристикам целесообразно учитывать допустимый ток эксплуатации. Допустимая электрическая нагрузка — ток или плотность тока — отражает способность электродов проводить электрическую энергию в рабочее пространство печи без термического разрушения своей конструкции, т. е. эксплуатационную стойкость электродной колонны.

Основным показателем электродов, исходя из их назначения, является удельное электро-сопротивление, которое определяет электрические потери и обуславливает при эксплуатации локальный перегрев контактных участков электродов, в том числе в ниппельном соединении с повышенным сопротивлением за счет джоулева тепла. Это является, в свою очередь, причиной возникающих градиентов температуры, приводящих к трещинообразованию. Вместе с тем количество нормируемых физико-механических показателей электродов, отражающих их эксплуатационную стойкость, достаточно велико, поэтому существуют проблемы в комплексной оценке качества электродов и ниппелей в целом и рекомендуемых токовых нагрузках в частности.

Анализ патентно-технической литературы по комплексной оценке эксплуатационной стойкости электродов показывает, что общим для всех известных методик является выражение качества через абстрактное число (критерий качества), объединяющее ряд физико-механических свойств и позволяющее сравнивать марки электродов между собой [11]. В свое время в качестве научной основы при формировании требований к разным маркам электродов использовали критерий качества электродов, отражающий их эксплуатационную стойкость, включающий, в частности, удельное электросопротивление электродов, прочностные характеристики ниппелей и показатели точности резьбового ниппельного соединения электродов. В качестве прочностной характеристики ниппелей использован предел прочности при изгибе, методика определения которого отражает сложнапряженное состояние ниппеля при обвале шихты при эксплуатации. В качестве показателей точности ниппельного соединения использованы предельное отклонение шага резьбы по всей длине свинчивания и предельное отклонение диаметра резьбы ниппельного гнезда, в качестве показателя физико-механических свойств электродов использовано удельное электросопротивление, отражающее целевое назначение электродов (токоподводы в электротехнических агрегатах) и являющееся наиболее чувствительной структурной характеристикой углеродных материалов, связанной корреляционной зависимостью с теплопроводностью, лимитирующей термостойкость. Однородность свойств оценивается по методике статического приемочного контроля по механической прочности графитированных электродов и ниппелей. По номограмме в зависимости от величины критерия качества определяется допустимый ток эксплуатации. Эту методику отличает большой объем используемых параметров, что усложняет процесс определения [11].

Вместе с тем исследователи отмечают, что и в современных условиях интенсификации по-прежнему остаются актуальными концепции, описывающие физико-механические особенности собственно механизма разрушения конструктивных узлов электродных колонн в условиях термического удара [12, 13]. Типичные случаи трещинообразования торцов электродов при превышении величины тока выше допустимой показаны на рис. 4 [14]. Образование торцевых трещин приводит к неконтролируемому падению нижнего электрода с ниппелем или без него в рабочее пространство печи. Как показали исследования по техническому аудиту эксплуатации электродов на различных типах печей, в современных условиях основные статьи расхода электродов и механизмы их образования сохраняются, в том числе в ряде случаев и

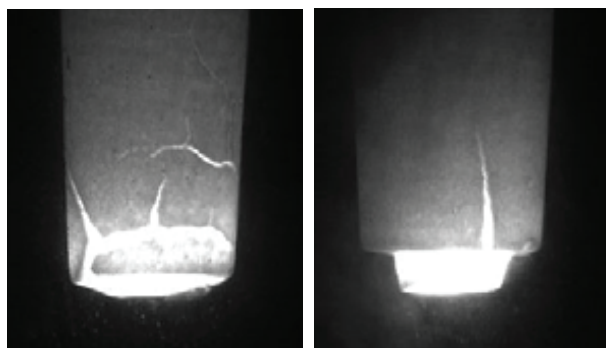


Рис. 4. Типичные случаи трещинообразования торцов электродов при экстремальном увеличении токовой нагрузки [14]

неконтролируемые термические разрушения. Схема-модель процесса расхода электродов показана на рис. 5 [15].

Цель настоящей работы — исследование факторов риска разрушения электродной колонны в условиях термического удара. Процессы трещинообразования исследовали с использованием методики [6, 7], предусматривающей воздействие на образец термических напряжений в условиях радиального градиента температуры и ранжирование опасных факторов, определяющих термическое разрушение углеграфитовых токоподводов. Преимуществом использованной методики является масштабное моделирование процесса образования трещины в экстремальных условиях эксплуатации. Влияние различных факторов на термическое разрушение оценивали методом математического планирования эксперимента. В качестве независимых факторов приняты:

- соотношение диаметра зоны нагрева и диаметра образца, моделирующее влияние местных локальных разогревов электродов, в

частности контактных плоскостей ниппельного соединения при ненадлежащем электрическом контакте по всей торцевой поверхности свинченных электродов;

- давление токоподводов на образец, моделирующее усилие свинчивания электродов, лимитирующее электросопротивление ниппельного соединения;

- токовая нагрузка.

Матрица планирования представляла собой полный факторный эксперимент 2^3 (см. таблицу). Выбор области факторного пространства обусловлен предельными значениями соотношений, обеспечивающих термическое разрушение образцов в условиях эксперимента. Откликом в эксперименте служит коэффициент термического удара, характеризующий способность токоподводящей конструкции противостоять образованию термических трещин и представляющий собой время от начала нагрева до момента образования трещины в образце. После обработки результатов эксперимента по стандартным программам получено уравнение регрессии в коде

$$Y = 12,8 - 3,0X_1 + 0,9X_2 - 0,9X_3 - 0,6X_1X_2. \quad (2)$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии устанавливали по критерию Стьюдента, адекватность уравнения экспериментальным данным — по критерию Фишера при доверительной вероятности 0,95.

Результаты исследований по количественной оценке факторов термического разрушения, являющегося одной из основных причин повышенного расхода электродов при эксплуатации, показали преимущественную роль в разрушении местных локальных разогревов при ненадлежащем электрическом контакте в системе электрод – ниппель – электрод. На практике это

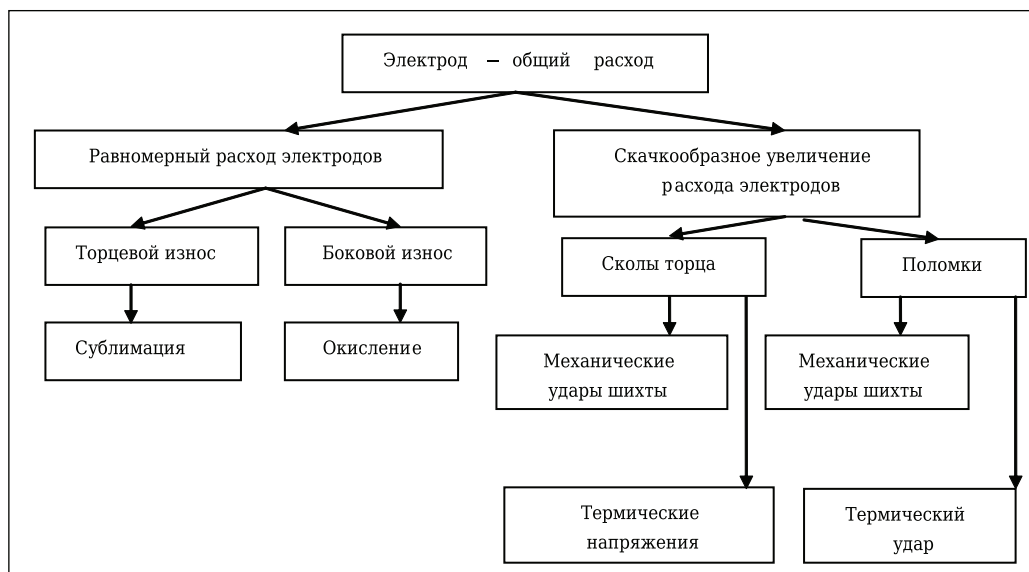


Рис. 5. Схема-модель процесса расхода электродов [16]

Матрица планирования полного факторного эксперимента термического разрушения углеграфитовых образцов

Параметр	Соотношение диаметра зоны нагрева и диаметра образца		Токовая нагрузка		Давление токоподводов на образец		Коэффициент термического удара, с
	относительные единицы	кодированное обозначение	A/см ²	кодированное обозначение	МПа	кодированное обозначение	
Основной уровень	0,3	0	175	0	0,20	0	–
Интервал варьирования	0,1	–	25	–	0,04	–	–
Верхний уровень	0,4	+1	200	+1	0,24	+1	–
Нижний уровень	0,2	–1	150	–1	0,16	–1	–
Кодовое обозначение		X1		X2		X3	Y
Опыт 1		–		–		–	15,5
Опыт 2		+		–		–	10,1
Опыт 3		–		+		–	18,3
Опыт 4		+		+		–	10,9
Опыт 5		–		–		+	13,2
Опыт 6		+		–		+	8,9
Опыт 7		–		+		+	16,3
Опыт 8		+		+		+	9,3

проявляется в повышенном переходном электросопротивлении ниппельного соединения. Негативная роль токовой нагрузки в исследованном диапазоне не выявлена, но в сочетании с давлением токоподводов на образец, лимитирующим выделение джоулева тепла в контактных плоскостях, также относится к факторам риска.

Возвращаясь к вопросу комплексной оценки эксплуатационной стойкости, следует отметить, что сегодня в перечне физико-механических показателей, входящих в способ определения допустимого тока эксплуатации с использованием критерия качества электродов [11], произошли существенные изменения. Так, в связи с разработкой и внедрением гармонизированного стандарта ГОСТ Р МЭК 60239–2014 «Графитированные электроды для электродуговых печей. Размеры и обозначения» на основе международного стандарта IEC 60239 «Electrodes en graphite pour les fours a arc. Dimensions et denomination» геометрические параметры и их допуски практически сравнялись для всех марок и производителей, поэтому учитывать их для сравнения в критерии качества нецелесообразно.

Техническое переоснащение электродных производств обеспечило стабилизацию свойств как в объеме одной заготовки, так и в объеме производимых изделий. В нормативной документации минимизируется число регламентируемых показателей. В рамках разработки новых стандартов с учетом актуальности и целесообразности дальнейшего решения вопросов соответствия физико-механических свойств электродной колонны условиям их эксплуатации в целом и токовым нагрузкам в частности были усовершенствованы методы определения допустимого тока для электродов с учетом со-

временных актуальных показателей их качества. Следует отметить, что термин «критерий качества электродов» целесообразно заменить на термин «критерий качества электродной колонны», как более полно отражающий характеризующий объект.

Модифицированный критерий качества К объединяет среднее значение предела прочности при изгибе ниппелей $\sigma_{изг.н}$, удельное электросопротивление электродов ρ_z и ТКЛР ниппелей $\alpha_{н(20-520\text{ }^{\circ}\text{C})}$. Эти физико-механические показатели являются нормированными, т. е. обязательными к определению в соответствии с требованиями нормативной документации; их определение не требует дополнительных трудозатрат. Критерий качества электродной колонны в относительных единицах вычисляют по формуле

$$K = \frac{\sigma_{изг.н}}{\rho_z \cdot \alpha_{н(20-520\text{ }^{\circ}\text{C})}}. \quad (3)$$

На рис. 6 показана зависимость допустимого тока эксплуатации от величины критерия качества в виде номограммы.

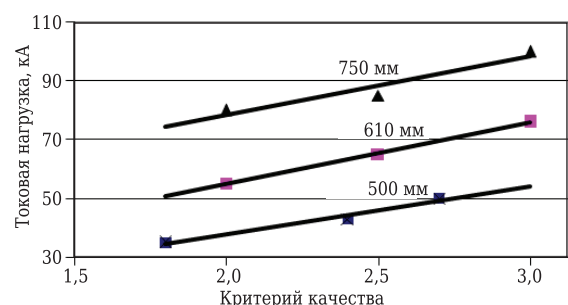


Рис. 6. Зависимость допустимого тока эксплуатации от критерия качества электродной колонны разных диаметров

Промышленные испытания электродов и ниппелей к ним подтвердили, что модифицированный критерий качества электродной колонны коррелирует с эксплуатационной стойкостью углеграфитовых токоподводов. Как следует из представленных данных, разрушение углеграфитовых токоподводов в условиях термического удара наиболее полно рассматривается в двух взаимосвязанных аспектах:

- термическое разрушение углеграфитовых материалов (материаловедческий аспект). Термостойкость служит квалификационным параметром в качестве технологического фактора;

- разрушение конструкции углеграфитовых токоподводов в условиях термического удара при повышенных токовых нагрузках. Квалификационным параметром служит критерий качества электродной колонны.

Таким образом, комплексные показатели, в том числе термостойкость материала и критерий качества электродной колонны, которые целесообразно назвать обобщенными характеристиками графитированных электродов, можно оценивать как свойства самого электрода-ниппеля и предсказывать по ним ожидаемое поведение электродной колонны при термических ударах при разных токовых нагрузках.

Экспортеры стран с переходной экономикой при попытке получить доступ своей продукции на зарубежные рынки сталкиваются с серьезными проблемами, и в частности связанными с информацией о добровольных и обязательных технических требованиях на предполагаемых рынках сбыта. По оценке специалистов, в настоящее время международные стандарты вносят более весомый вклад в обеспечение экономического роста, чем патенты и лицензии. В результате изучения мнения экономических кругов Немецкий институт по стандартизации (Deutsches Institut für Normung DIN) пришел к выводу, что мировой рынок сегодня нуждается в открытых международных стандартах [16]. При этом результаты из области научных норм целесообразно трансформировать в область инженерных рекомендаций. По уровню общности рассматриваемые вопросы относятся к конкретным предложениям (технологии инжиниринга как передача инженерно-консультационных

услуг). Как следующий этап этих исследований на основании обобщения и использования соответствующего объема инженерных знаний, результатов наблюдений и исследований, обеспечивающих оптимизацию их потребления, минимизацию сколов при эксплуатации в рамках национальной стандартизации, разработаны стандарты «Графитированные электроды для электродуговых печей. Эксплуатация» и «Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия» [17, 18].

Как было отмечено выше, ранжирование факторов, определяющих термическое разрушение, показало преимущественную роль в разрушении электродной колонны местных локальных разогревов при ненадлежащем электрическом контакте в системе электрод – ниппель – электрод, что на практике проявляется в повышенном переходном электросопротивлении ниппельного соединения и показывает важность этого вопроса среди других причин повышенного расхода электродов при их эксплуатации. Регулирование этого фактора обеспечено введением в нормативную документацию показателя «рекомендуемые крутящие моменты свинчивания электродов» в зависимости от их диаметра и «рекомендации по устранению саморазвинчивания электродной свечи при эксплуатации», обеспечивающие надлежащий электрический контакт в ниппельном соединении [17].

Соотношение критерия качества электродной колонны и токовой нагрузки легло в основу формирования ассортимента электродов по маркам, заложенного в нормативные документы на электроды и ниппели к ним, для эксплуатации при различных токовых нагрузках. В зависимости от используемого сырья, технологических особенностей производства и типа потребляющих электротехнических агрегатов и в соответствии с номенклатурой ведущих мировых производителей в новые стандарты заложены 4 марки электродов, требования к которым разработаны и согласованы в установленном порядке [18].

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.A03.21.0011.

Библиографический список

1. **Колесников, С. А.** Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала / С. А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 30–38.
2. **Kolesnikov, S. A.** Formation of carbon-carbon composite material thermal conductivity standards / S. A. Kolesnikov, M. Yu. Bamborin, V. A. Vorontsov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — С. 94–102.

2. **Бабкин, М. Ю.** Оценка термостойкости графитированных электродов / М. Ю. Бабкин // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов : сб. докл. междунар. конф. — Челябинск : Энциклопедия, 2010. — С. 202–205.
3. **Kingery, W. D.** Factors affecting of thermal stress resistance ceramic materials / W. D. Kingery // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 1.

4. **ГОСТ 7875.0–94.** Изделия огнеупорные. Общие требования к методам определения термической стойкости (Refractory products. Basic requirements for procedures of thermal shock resistance determination). — Введ. 1996-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1995.
5. **А. с. 442394 СССР.** Способ испытания тугоплавких материалов / Ю. И. Барков, Н. В. Негуторов, А. Г. Пятковский // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. — 1974. — № 33.
6. **А. с. 1188582 СССР.** Способ определения термостойкости тугоплавких материалов / Е. В. Калядов, Г. Д. Апалькова, Н. В. Глушков, Э. С. Варыпаев, Н. Ф. Кондрашенко // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. — 1985. — № 40.
7. **Апалькова, Г. Д.** К вопросу о термостойкости материалов, используемых в технологическом оборудовании современных процессов / Г. Д. Апалькова // Наука ЮУрГУ: материалы 68-й науч. конф. — Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2016. — С. 465–471.
8. **Селезнёв, А. Н.** Термостойкость перспективных марок углеродистых блоков для подлин алюминия-вых электролизеров / А. Н. Селезнёв, Г. Д. Апалькова, В. В. Очков, В. И. Пирогов // Новые огнеупоры. — 2005. — № 5. — С. 32–35.
Seleznev, A. N. Thermal stability of advanced carbon bottom blocks for aluminum electrolysis cells / A. N. Seleznev, G. D. Apalkova, V. V. Ochkov, V. I., Pirogov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 4. — С. 235–238.
9. **Vergazova, G.** A new approach to establishing thermal shock resistance of cathode blocks / G. Vergazova, G. Apalkova // TMS Light Metals. — 2006. — P. 945–949.
10. **ГОСТ Р МЭК 60239–2014.** Графитированные электроды для электродуговых печей. Размеры и обозначения (Electrodes en graphite pour les fours a arc. Dimensions et denomination). Введ. 2015-07-01. — М.: Стандартинформ, 2014.
11. **Пат. 2031552 Российская Федерация.** Способ определения допустимого тока для графитированных электродов / Апалькова Г. Д., Мянник А. Г., Тарынин Н. Г., Шафигин З. К., Давыдович Б. И., Мочалов В. В. — № 5060050/07; заявл. 25.08.92; опубл. 20.03.95, Бюл. № 8.
12. **Armstrong, C. R.** Electrode consumption in a modern high-power electric steel shop / C. R. Armstrong, T. L. Bosserman, K. E. Haibult [et al.] // Iron & Steel Technology. — 2013. — № 1. — P. 57–68.
13. **Белковский, А. Г.** Меры по снижению расхода электродов на сталеплавильном заводе компании SDI в Батлере (реферат) / А. Г. Белковский // Новости черной металлургии за рубежом. — 2013. — № 2. — С. 23–26.
14. **Borlée, J.** Monitoring system for controlling and reducing the electrode consumption in DC EAF plants / J. Borlée, M. Wauters, C. Mathy, M. Weber // Final report Directorate-General for Research, 2009 / European Commission, Contract No RFSR-CT-2003-00024 1 September 2003 to 31 August 2006.
15. **Апалькова, Г. Д.** К вопросу эксплуатации электродов на электродуговых печах в современных условиях индустрии инжиниринга / Г. Д. Апалькова // Электрометаллургия. — 2015. — № 5. — С. 3–11.
16. DIN-Mitteilungen+elektronorm. — 2003. — № 6. — S. 3–6.
17. **ГОСТ Р 56973–2016.** Графитированные электроды для электродуговых печей. Эксплуатация (Graphite electrodes for electric arc furnaces. Exploitation). — Введ. 2016-06-20. — М.: Стандартинформ, 2016.
18. **ГОСТ Р 57613–2017.** Электроды графитированные и nipples к ним. Технические условия (Graphite electrodes and nipples. Specifications). — Введ. 2018-08-01. URL [http:// normacs.ru](http://normacs.ru). ■

Получено 15.01.18

© Г. Д. Апалькова, 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

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

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

УДК 621.771:666.3

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ПРОРЕЗКИ ПОЛОСТЕЙ В КЕРАМИКЕ. Общая характеристика процесса

Исследован процесс импульсной лазерной прорезки полостей в образцах Al_2O_3 -TiC-керамики. Установлено, что прорезанные полости имеют внешнюю и внутреннюю области, размеры которых определяются параметрами режима импульсного лазерного воздействия. Выявлены морфологические особенности обработанных поверхностей.

Ключевые слова: импульсная лазерная обработка, полость, Al_2O_3 -TiC-керамика, морфология, наплыв, грат, трещина.

ВВЕДЕНИЕ

Современные лазерные технологии являются неотъемлемой частью производственной системы изготовления деталей из разных материалов [1, 2]. В отношении керамических материалов эти технологии эффективно дополняют традиционную алмазную обработку и создают многофункциональную технологическую оболочку для изготовления высокоточных деталей сложной формы [3–5]. Преимущества лазерного излучения как бесконтактного инструмента, создающего на локальном участке поверхности мощный тепловой поток, реализуются посредством разрушения керамики и удаления припуска без механического воздействия [6, 7].

При поверхностной обработке керамических заготовок роль основных физических эффектов (нагрев, расплавление и испарение) лазерного воздействия достаточно изучена [8–10]. Однако механизм разрушения керамики при лазерной прорезке глубоких полостей реализуется в специфических условиях: происходит расфокусирование лазерного луча, образуется объемный ионизированный факел и отсутствует эффективный отвод продуктов обработки [11]. Эти факторы значительно усложняют процесс прорезки глубоких полостей и делают его весьма нестабильным [12]. Видимым подтверждением стохастичности этого процесса является большое число новообразованных структур, которые являются дефектами лазерной обработки [13]. Эти дефекты, удаляют

на операциях, дополнительно вводимых в технологический процесс.

Недостаточная изученность физических явлений, сопровождающих импульсную лазерную обработку глубоких полостей и стохастическое образование дефектов, не позволяет сформировать научно обоснованный подход к изготовлению высокоточных керамических деталей. Для решения этой актуальной задачи в МГТУ «Станкин» изучены физические закономерности импульсной лазерной прорезки глубоких полостей в разных керамических материалах. На основе полученных результатов создан алгоритм проектирования технологических процессов изготовления высокоточных деталей. Результаты этого исследования будут изложены в серии статей.

В настоящей статье приведены базовые результаты исследования процесса импульсной лазерной прорезки полостей в образцах Al_2O_3 -TiC-керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали полости, прорезанные на исходной поверхности (рис. 1, а) образцов длиной 10, шириной 2 и высотой 2 мм с использованием импульсного лазера модели U-15. Прорезали сквозные полости (от одной торцевой поверхности образца до другой) на воздухе без продувки зоны обработки газом. Режимы обработки приведены ниже:

Мощность P , Вт.....	2,5–15,0
Шаг перемещения лазерного луча s , мкм.....	8–50
Число импульсов в пачке n	100–1000
Число проходов в цикле N	1–100

Частоту импульсов ($f = 10$ кГц), относительную скорость растрового сканирования $v = 100$ %, длительность импульса ($\tau \approx 7$ нс) и диаметр пятна



В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

луча ($d_p \sim 40$ мкм) в экспериментах не изменяли. На каждом режиме прорезали по три полости. В экспериментах использовали образцы высокоплотной Al_2O_3 -TiC-керамики (предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ 650 МПа, трещиностойкость K_{Ic} 5,4 МПа·м^{1/2}, плотность ρ 4,3 г/см³ и твердость HRA 93). Структура этой керамики сформирована зернами неправильной формы размерами 2–5 мкм. Шероховатость поверхностей образцов составляла $Ra = 0,10 \div 0,15$ мкм.

После прорезки полостей изучали их профиль, морфологию боковых поверхностей полости, а также морфологию исходной и торцевой поверхностей образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN. Эти исследования провели на специально подготовленных образцах поперечного (рис. 1, б) и продольного изломов. Первоначально изготавливали образцы поперечного излома. Для этого на опорной поверхности керамического образца прорезали отрезным алмазным кругом канавку глубиной 0,25 мм по направлению А–А на заточном станке. Затем по этой канавке производили скол керамического образца путем однократного ударного нагружения. После изучения образцов поперечного излома из них изготавливали образцы продольного излома путем дополнительных сколов (однократное ударное нагружение) вдоль каждой прорезанной полости по линиям B_1-B_1 , B_2-B_2 , ..., B_i-B_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в процессе образования полости в керамическом образце под действием пачки (серии) лазерных импульсов задействован комплекс взаимосвязанных физических эффектов. Эти эффекты протекают в условиях сверхвысоких температурных градиентов, сформировавшихся в локальных областях поверхностного слоя керамики под действием циклически повторяющихся высокоэнергетических импульсов. Импульсы лазерного луча, следующие в пачках по 100–1000 шт. и сфокусированные на исходную поверхность образца, поглощаются и нагревают керамику до температур плавления и кипения. Во время каждого лазерного импульса происходит выброс жидкой фазы и пара, изменяющий условия взаимодействия следующего лазерного импульса с керамикой. Результатом выноса расплава и пара является образование каверны, форма и размер которой определяются параметрами лазерного излучения.

После перемещения луча на следующую позицию с установленным шагом s процесс образования каверны повторяется. Однако в этом случае часть жидкой фазы стекает в ранее созданную каверну и уменьшает ее размер, прежде всего глубину. Совокупность соседних каверн образует полость, профиль которой

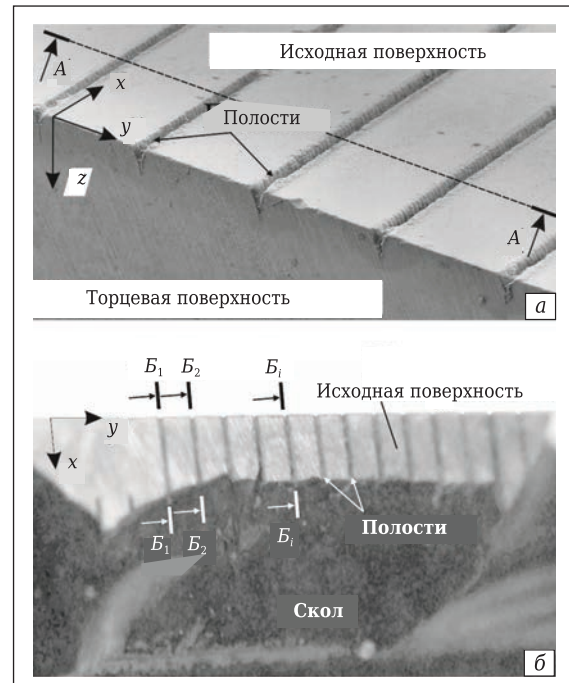


Рис. 1. Керамический образец Al_2O_3 -TiC-керамики с прорезанными полостями (а) и образец поперечного излома (б)

формируют внешняя (видимая) и внутренняя (невидимая) области, размеры которых определяются параметрами режима импульсной лазерной обработки.

Типичный профиль внешней области прорезанной полости в образце Al_2O_3 -TiC-керамики показан на рис. 2. Видно, что эта область имеет весьма нестабильный профиль и волнообразные боковые поверхности 1, созданные фрагментами каверн (см. рис. 2, а). На боковых поверхностях хорошо заметны гребни 2 и впадины 3, причем расстояние между соседними гребнями (впадинами) соответствует шагу перемещения лазерного луча s . Другая причина нестабильного профиля — присутствие затвердевшей жидкой фазы на боковых поверхностях. Глубина полости изменяется в широком диапазоне, а ее дно полностью покрыто отвердевшей жидкой фазой, в которой имеются воронки с центральным отверстием 5–10 мкм. Основными элементами морфологического рисунка боковой поверхности полости являются оплавленные шарообразные частицы 4 размерами до 5 мкм и сплавленные конгломераты зерен 5 размерами до 25 мкм. Дополняют морфологический рисунок этой поверхности многочисленные растекшиеся капли 6 материала и брызги 7 разной формы и размеров.

На исходной поверхности вокруг полости образуется наплыв 8, имеющий весьма хаотичную границу с исходной поверхностью. Основу наплыва составляет тонкая пленка расплавленной керамики со сглаженной морфологией поверхности. Большую площадь этой пленки покрыва-

ют грат 9, сформированный каплями и брызгами микронного размера, а также пылевидный слой 10, являющийся следствием конденсации пара на поверхности керамического образца. Также на этой поверхности обнаружены отдельные крупные капли и брызги 11. Толщина напыла на исходной поверхности керамического образца заметно увеличивается непосредственно у края полости за счет образования валика 12. Структуру этого образования формируют отвердевшие мелкие капли и брызги.

Более выраженная картина структурных новообразований вокруг видимой области прорезанной полости зафиксирована на торцевой поверхности образца. Здесь также имеются валик 12, наплыв 8, покрытый гратом 9 и пылевидным слоем 10, а также большое число крупных капель и брызг (см. рис. 2, б). Как правило, капли 11 имеют шаровидную форму, а брызги 12 — произвольно-хаотичную. Морфологический рисунок боковой поверхности образца является более развитым, чем исходной поверхности, главным образом из-за большего числа брызг и их большего разлета относительно видимой области прорезанной полости. Также на боковой поверхности полости и исходной поверхности

образуются крупные частицы 13 неправильной формы.

На рис. 3 показаны микрофотографии напылов на боковой поверхности прорезанной полости (см. рис. 3, а) и исходной поверхности образца (см. рис. 3, б) после действия пачки лазерных импульсов. Видно, что напылы имеют многослойную структуру и являются результатом многостадийного процесса их образования. Толщина напылов, а также структура и толщина их слоев зависят от режима импульсного лазерного воздействия, определяющего температуру керамики, расплава и брызг. На границе твердая керамика — наплыв образуется крупная трещина, по которой происходят сколы фрагментов напыла после окончания обработки из-за критических локальных остаточных напряжений, сформировавшихся в поверхностном слое керамики. Обнаружены также многочисленные трещины между слоями в напыле с аналогичной природой происхождения. Установлено, что образование напылов приводит к сглаживанию морфологии исходной керамики (см. рис. 3, а). Это свидетельствует о том, что растекание жидкой фазы сопровождается плавлением гребней поверхностных зерен,

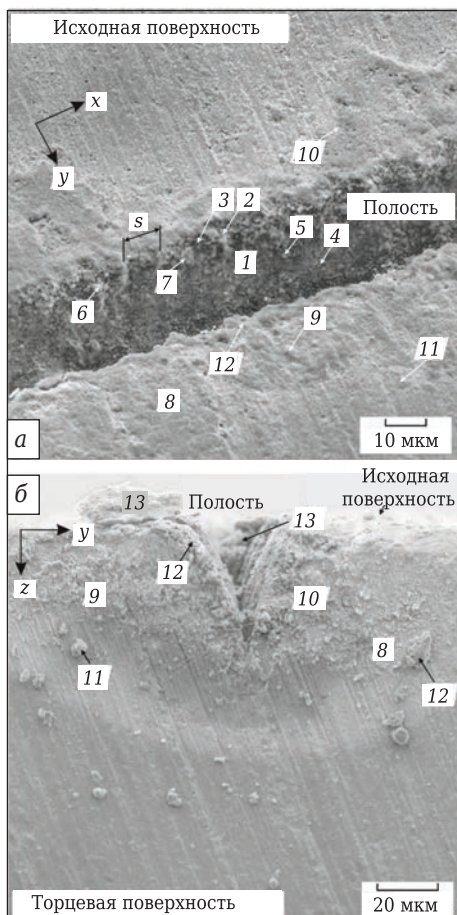


Рис. 2. Общий вид видимой области прорезанной полости в образце $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики: а — вид сверху; б — вид сбоку

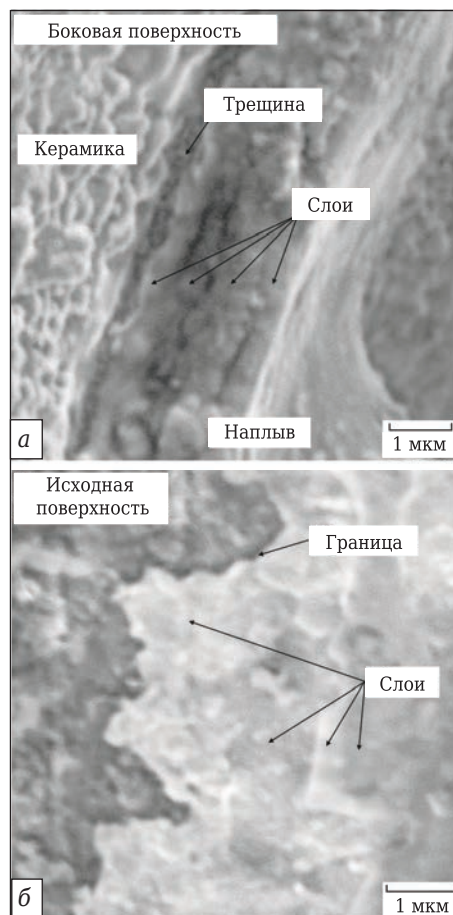


Рис. 3. Многослойная структура напыла в верхней части внутренней поверхности полости (а) и на исходной поверхности (б) образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ -керамики

формирующих исходную структуру керамики. Расфокусировка лазерного луча с увеличением глубины полости приводит к возрастанию объема жидкой фазы, остающейся на ее дне после окончания действия пачки импульсов.

Анализ морфологии поверхностей внешней области полости показывает, что жидкая фаза выплескивается и растекается по боковым поверхностям полости, по исходной и торцевым поверхностям керамического образца. При этом действует механизм перемещения частиц с верхней и боковой поверхностей капли на твердую керамику. Химический анализ состава наплывов показал значительное увеличение в ее составе кислорода.

Типичный профиль внутренней области прорезанной полости в образце Al_2O_3 -TiC-керамики показан на рис. 4. Эта область визуально проявляется только на образцах поперечного и продольного изломов. На образце поперечного излома виден единичный канал от прохождения лазерного луча по объему керамики (см. рис. 4, а). Лазерный луч внедряется глубоко в керамику по сложной дискретной траектории, имеющей существенное отклонение от вертикальной линии. Образование прерывистых зон затвердевшей жидкой фазы и ее разрушенных фрагментов, окружающих этот канал, связано с многократным отражением лазерного импульса от стенок канала. Некоторое число этих контактов происходит с образованием жидкой фазы, а другая часть с разрушением слоев ранее образовавшихся наплывов.

На образце продольного скола (см. рис. 4, б) видна совокупность каналов от прохождения лазерного луча по объему керамики, имеющих достаточно стабильный шаг следования. Каналы сформированы «внутренней пустотой» и наплывами разной толщины затвердевшей жидкой

фазы на керамической поверхности. Внутренняя пустота имеет форму неправильной окружности, диаметр которой изменяется по глубине канала. Некоторые каналы не имеют входных отверстий (закупоренные каналы), а диаметр входной части других каналов не превышает 10 мкм (это видимые центральные отверстия в воронках на дне внешней области прорезанной полости). Диаметр внутренней пустоты в центральной части каналов не превышает 15 мкм, что в 2,5–3,0 раза меньше диаметра пятна сфокусированного лазерного луча. Нижняя часть каналов формируется конусом.

Механизм образования внешней и внутренней области полостей будет проанализирован в следующей статье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием разработанной методики исследован процесс импульсной лазерной прорезки полостей в образцах Al_2O_3 -TiC-керамики. Установлено, что прорезанные полости имеют внешнюю и внутреннюю области, размеры которых определяются параметрами режима импульсного лазерного воздействия. Внешняя область характеризуется нестабильным профилем и волнообразными боковыми поверхностями с характерными гребнями, впадинами, оплавленными шарообразными частицами, сплавленными конгломератами зерен, наплывами затвердевшей жидкой фазы в виде растекшихся капель и брызг разной формы и размеров. Наплывы имеют многослойную структуру и являются результатом многостадийного процесса образования. На границе «твердая керамика – наплыв» образуется крупная трещина, по которой происходят сколы фрагментов наплыва после окончания обработки из-за критических локальных остаточ-

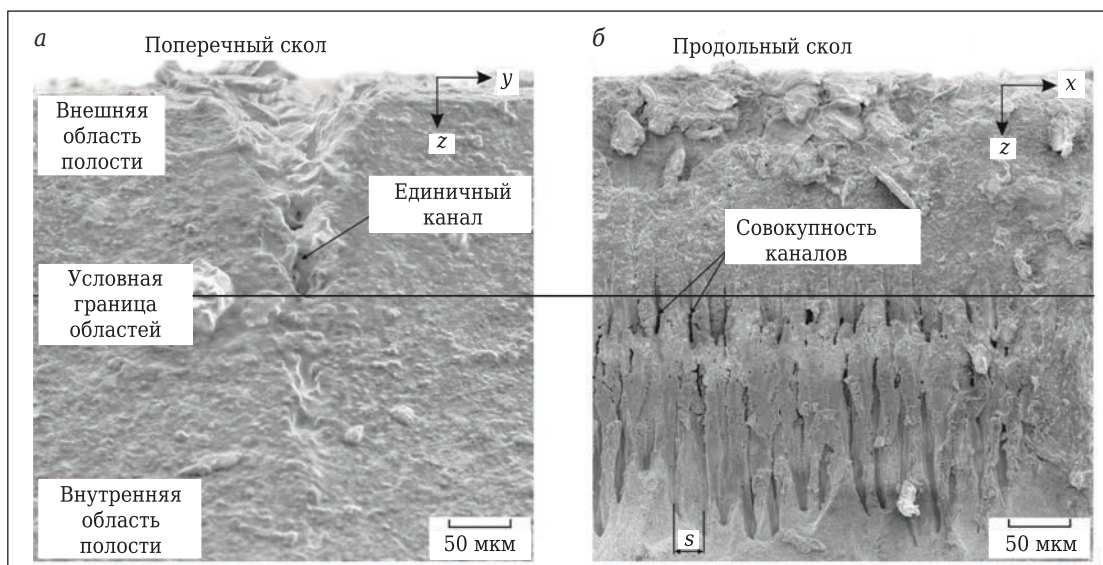


Рис. 4. Внутренняя область прорезанной полости на образцах поперечного (а) и продольного (б) изломов

ных напряжений. Дно внешней области полости покрыто затвердевшей жидкой фазой, в которой имеются воронки с отверстием.

Внутренняя область прорезанной полости в образце Al_2O_3 -TiC-керамики сформирована совокупностью изолированных каналов, имеющих дискретную траекторию и стабильный шаг следования. Эти каналы образованы внутренней пустотой, заключенной в кольцевые наплывы разной толщины. Некоторые каналы являются «закупоренными», а диаметр входной части других каналов не превышает 10

мкм. Диаметр этих каналов изменяется по их глубине, причем наибольший диаметр в 2,5–3,0 раза меньше диаметра пятна сфокусированного лазерного луча.

Вокруг прорезанных полостей на исходной и торцевой поверхностях образцов Al_2O_3 -TiC-керамики образуются наплывы, состоящие из тонкой пленки, покрытой «гратом» и пылевидным слоем. Толщина наплыва увеличивается к краю полости за счет образования валика. Кроме того, на этих поверхностях имеются крупные капли и брызги.

Библиографический список

1. **Арутюнян, Р. В.** Воздействие лазерного излучения на материалы / Р. В. Арутюнян, В. Ю. Баранов, Л. А. Большов [и др.]. — М.: Наука, 1989. — 367 с.
2. **Вакс, Е. Д.** Практика прецизионной лазерной обработки / Е. Д. Вакс, М. Н. Миленький, Л. Г. Сапрыкин. — М.: Техносфера, 2013. — 708 с.
3. **Xu, Z. M.** Research of artificial neural networks in the Al_2O_3 ceramic laser milling application / Z. M. Xu, Z. H. Hong, G. Yang, Q. G. Wang // Appl. Mech. Mater. — 2014. — Vol. 528. — P. 101–106.
4. **Кузин, В. В.** Модификация поверхностного слоя оксидной керамики с использованием непрерывного лазерного излучения / В. В. Кузин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 51–55.
- Kuzin, V. V.** Oxide ceramic surface layer modification using continuous laser radiation / V. V. Kuzin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 57, № 1. — P. 53–57.
5. **Li, Y. H.** Fabrication of microchannels on SiC substrate by femtosecond laser / Y. H. Li, H. Xiao, G. Y. Li, J. Feng, X. D. Li // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 557–559. — P. 1322–1325.
6. **Tomczyk, M.** Laser technologies in microsystems / M. Tomczyk, M. Walczak, P. Sęk // Adv. Mater. Res. — 2014. — Vol. 874, № 1. — P. 119–124.
7. **Kuzin, V.** Surface modification of zirconia (Y-TZP) ceramics induced by pulsed laser machining / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov, M. Portnoy, V. Ermolin // Appl. Mech. Mater. — 2015. — Vol. 752/753 — P. 481–484.
8. **Dai, S. J.** Research on ultra-precision machining of silicon nitride ceramics: a review / S. J. Dai, Y. G. Ren, T. Kong, Y. L. Hu // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 497. — P. 294–298.

9. **Кузин, В. В.** Особенности воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВOK71 в воде / В. В. Кузин, М. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров, Н. Р. Портной // Новые огнеупоры. — 2015. — № 8. — С. 43–46.

Kuzin, V. V. Features of pulsed laser radiation action on a ceramic VOK71 surface in water / V. V. Kuzin, M. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov, N. R. Portnoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 394–397.

10. **Rihakova, L.** Laser micromachining of glass, silicon and ceramics. A review / L. Rihakova, H. Chmelickova // Eur. Int. J. Sci. Technol. — 2015. — Vol. 4, № 7. — P. 41–49.

11. **Chen, X.** Improving cutting quality by analysis of microstructure characteristics and solidification behaviour of recast layer formation on laser cut ceramic / X. Chen, L. Ji, Y. Bao, Y. Jiang // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 10. — P. 2203–2211.

12. **Кузин, В. В.** Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВOK71 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 7. — С. 48–52.

Kuzin, V. V. Effect of pulsed laser radiation on the surface of ceramic VOK71 / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. Yu. Fedorov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 390–393.

13. **Teixidor, D.** Modeling pulsed laser micromachining of micro geometries using machine-learning techniques / D. Teixidor, M. Grzenda, A. Bustillo [et al.] // J. Intell. Manuf. — 2015. — Vol. 26, № 4. — P. 801–814. ■

Получено 05.03.18

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров,
Е. А. Остриков, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2018
Technologies · Innovations · Materials

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

<http://www.ceramitec.com>



А. Н. Травицкова (✉)

Ассоциация «СПб НТЦ», Санкт-Петербург, Россия

УДК 061.3:666.71.001.8

VIII НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОГНЕУПОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА»

В Санкт-Петербурге 26–27 октября 2017 г. состоялась VIII научно-практическая конференция «Актуальные проблемы огнеупорного производства». Организатор конференции — Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров «Санкт-Петербургский научно-технический центр». На конференции были представлены доклады, посвященные современным научным исследованиям в области технологии огнеупоров, новейшему лабораторному и производственному оборудованию, вопросам обеспечения качества огнеупоров, а также международной и национальной стандартизации.

В работе конференции приняли участие производители и потребители огнеупоров, производители лабораторного оборудования и представители испытательных лабораторий и научных организаций: Zibo Sangde Machinery Equipment Co., Ltd, АО «Боровичский комбинат огнеупоров», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО «МетОгнеупор», ООО «Кералит», ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор», ООО «Алитер-Акси», ООО «Группа «Магнезит», ООО «Огнеупор», ООО «Полипласт-УралСиб», ООО «Севен Рефракториз», ООО «НТЦ «Эверест», ООО «ТД Седрус», ООО «Термо Техно», ПАО «НЛМК», компания «Поссель Эрцконтор Екатеринбург», ООО «Уралхимпласт-Хюттенес Альбертус», ООО Испытательный центр «Уральский научно-исследовательский институт строительных материалов», ЗАО «Институт стандартных образцов», ОАО «ВНИИМТ», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)» (СПбГТИ (ТУ)), ООО «Нормдокс», ООО «НТЦ «Огнеупоры».

С приветственной речью к участникам конференции обратился генеральный директор Ассоциации «СПб НТЦ» к. т. н. Б. П. Александров. Он ознакомил присутствующих с тематикой конференции. Доклады были сгруппированы по тематическим разделам: «Оборудование», «Научные исследования и разработки», «Международная и национальная стандартизация», «Производство и контроль качества огнеупоров».

В начале конференции выступил научный руководитель ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор» д. т. н. Ю. Е. Пивинский с докладом «Полувековая эпоха развития отечественной кварцевой керамики». Докладчик напомнил участникам конференции об истории развития кварцевой керамики, рассказал о современном уровне технологии и применении этого вида огнеупоров, а также о перспективах развития.

В рамках конференции проведено очное совещание Технического комитета ТК 009 «Огнеупоры», на котором обсуждали вопросы, связанные с привлечением бизнес-сообществ к работам по стандартизации. На конференции также были представлены следующие доклады:

«Новинки оборудования для формирования огнеупорных материалов — электрические спиральные прессы серии SD» (Mr. Tian, Zibo Sangde Machinery Equipment Co., Ltd)

Электрические спиральные прессы серии SD для формирования огнеупорных материалов имеют простую конструкцию (короткая цепь передачи обеспечивает меньшее количество изнашиваемых частей), просты в обслуживании (сервисные расходы составляют 30 % расходов на обслуживание фрикционного пресса). Точное управление силой удара дает высокую точность прессования — диапазон погрешности силы удара контролируется в пределах ± 1 %. Высокий уровень автоматизации и простое управление позволяют сократить персонал для обслуживания пресса. Технология цифрового контроля обеспечивает точную высоту хода каждого положения передачи. Безопасность эксплуатации обеспечивается устройством оптической защиты, а в случае непредвиденных обстоятельств для предотвращения аварии пуансон может быть остановлен в любом положении. Роторы электродвигателя с переключаемым магнитным



А. Н. Травицкова
E-mail: refininfo@mail.ru



сопротивлением имеют простую конструкцию, высокую механическую прочность и приспособлены для работы в условиях сильных ударов и вибрации, а также более экономичны, чем другие типы прессов. Таким образом, электрические спиральные прессы будут постепенно заменять существующие фрикционные и гидравлические.

Начиная с 2007 г. предприятие Zibo Sangde Machinery Equipment Co. выпустило более 500 единиц оборудования для Китая, а также для экспорта в другие страны.

«Аналитические решения ГК «Термо Техно» для огнеупорной промышленности» (Д. И. Шарков, ГК «Термо Техно»)

ГК «Термо Техно» представляет интересы крупнейших производителей аналитического и измерительного оборудования, а также оказывает научно-методическую, аналитическую и сервисную поддержку и инжиниринговые услуги. Предприятие разрабатывает и устанавливает также комплексные автоматизированные системы как на новых предприятиях, так и на существующих в рамках технического перевооружения. Модернизация существующих аналитических процессов включает разработку технико-экономического обоснования, подготовку банка стандартных образцов предприятия, оптимизацию программных и методических решений, внедрение их в практику аналитических служб предприятий. Для повышения квалификации сотрудников на предприятиях регулярно проводятся тематические школы и семинары.

«Элементы промышленных печей, футерованные огнеупорными бетонами» (к. т. н. Д. Е. Денисов, ООО «Алитер-Акси»)

Основное направление деятельности ООО «Алитер-Акси» — проектирование и изготовление трубчатых нагревательных печей для предприятий нефтепереработки и нефтехимии. Поставка печей осуществляется в виде футерованных теплоизоляционными бетонами крупных изделий: блоков, панелей, газоходов, дымовых труб. Часто печи поставляются в виде предварительно смонтированных камер с установленными змеевиками. Для футеровки таких печей, как правило, используют теплоизоляционные бетоны АЛАКС плотностью 0,5–0,9 г/см³. Цилиндрические печи сжигания различных серосодержащих продуктов традиционно футеруют высокоглиноземистыми огнеупорами. Футеровочные работы проводят на месте эксплуатации после установки металлического корпуса в рабочее положение. Предприятие проектирует и изготавливает печи сжигания с монолитной футеровкой «под ключ», что избавляет заказчика от проведения сложных футеровочных работ. В рабочем слое печи применяют бетоны с высоким содержанием цемента на основе табулярного глинозема или сферокорунда, а также низкоцементные андалузитовые или муллитовые. Для установок каталитического крекинга изготавливают циклоны, внутренние устройства реактора и регенератора, транспортные линии катализатора, газоходы с нанесенной абразивостойкой футеровкой.



«Композиции на основе титаната алюминия — перспективные высокотемпературные материалы» (д. т. н. С. А. Суворов, к. т. н. В. Н. Фищев, СПбГТИ (ТУ))

В декабре 1947 г. в составе ЛТИ им. Ленсовета была организована кафедра химической технологии огнеупоров, с 1994 по 2013 г. — кафедра химической технологии высокотемпературных материалов СПбГТИ (ТУ). За период своей деятельности кафедра успешно решала задачу подготовки инженерных и научных кадров для предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций, связанных с производством огнеупоров для металлургии, промышленности строительных материалов, химической промышленности, оборонных отраслей. Одновременно создан фундаментальный научный потенциал для решения теоретических и прикладных проблем синтеза и технологии огнеупорных материалов и изделий, обладающих исключительно высокими показателями прочности, термостойкости, химической устойчивости и других свойств, для реализации интенсивных тепловых, энергетических, химических, металлургических и других процес-

сов. Теоретически и экспериментально исследовано эволюционирование конденсированных фаз в высокотемпературных системах, образующих основополагающую для огнеупоров систему $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$.

- В рамках сформированного на кафедре научного направления наряду со многими другими исследованиями заложены научные основы технологии, созданы технологические заделы в разработке ряда высокотемпературных термостойких материалов с использованием титаната алюминия (Al_2TiO_5). Титанат алюминия отличается уникальным сочетанием низкого отрицательного в широком диапазоне температур ТКЛР ($-0,44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) с достаточно высокой температурой плавления (1860°C) и устойчивостью к воздействию кислых сред и силикатных расплавов. По результатам обширных систематических исследований опубликовано 14 статей, получено 9 авторских свидетельств и патентов, успешно защищено 6 кандидатских диссертаций.

- Установлены оптимальные условия спекания и определены свойства композиций в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{TiO}_5$.

- На основе результатов изучения строения и свойств аносовитовых твердых растворов состава $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ предложены материалы, обладающие термическим расширением, близким к нулю, и способ их получения.

- Установлено, что термическую стабильность титаната алюминия значительно повышает магнезиальноглиноземистая шпинель. Варьируя состав композиций, можно добиться термостойкости (900 °С – вода) до 30 теплосмен при практически нулевой открытой пористости.

- Представляют интерес сочетания титаната алюминия и кордиерита, ТКЛР которого равен $1,43 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. В процессе плавления (1465 °С) кордиерит распадается на муллит и расплав, образующий при охлаждении стеклофазу, армированную игольчатыми кристаллами муллита. ТКЛР композиций не превышает $0,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

- В системе $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ для получения высокотемпературных изделий с ТКЛР, не превышающим $2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, и высокой термостойкостью перспективны композиции $Al_2TiO_5-ZrO_2$, $Al_2TiO_5-ZrTiO_4$ и $Al_2TiO_5-ZrSiO_4$.

- Значительный интерес представляют композиции титанат алюминия–муллит, сочетающие низкий ТКЛР титаната алюминия и превосходные прочностные характеристики муллита. Минимальная температура появления расплава в этой системе (1715±20) °С. Структура материалов обладает лабильностью, т. е. способностью к самоорганизованному переходу в стабильное состояние при воздействии внешних циклических нагрузжений при термоударах с ΔT до 1300 °С. Полученные результаты послужили основой для разработки новых композиционных термостойких высокоглиноземистых материалов на основе титаната алюминия и природного высокоглиноземистого сырья, характеризующихся ТКЛР от $-0,35 \cdot 10^{-6}$ до $0,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Комплекс свойств композиций с использованием титаната алюминия позволяет наиболее успешно применять их в транспортных системах при перекачке расплавов, при выплавке и литье цветных и драгоценных металлов, а также для создания деталей устройств, подвергающихся многократным термическим нагрузжениям.

«Повышение сырьевой механической прочности изделий за счет изменения композиционного состава связующего» (С. Г. Лесогорова, И. В. Кормина, ООО «Полипласт-УралСиб») Жидкие лигносульфонаты (ЛСТ) применяют при производстве формованных огнеупоров как временное технологическое связующие. Однако в связи с тем, что технологии сульфитных варок на предприятиях разные, связующие свойства ЛСТ значительно отличаются друг от друга. Как следствие, возникают проблемы, связанные с их структурой и поведением в растворе. Для улучшения связующих свойств ЛСТ в их состав вводят синтетические или минеральные вещества и

получают модифицированные лигносульфонаты (ЛСТМ).

На предприятии проведены исследования, касающиеся повышения связующей способности технических ЛСТ путем модификации для увеличения сырьевой механической прочности (предела прочности при сжатии — $\sigma_{сж}$) магнезиальных изделий. В качестве объекта исследования использовали ЛСТ производства «Соликамскбумпром». Средний $\sigma_{сж}$ исследуемых образцов приведен ниже:

Образец.....	ЛСТ	ЛСТ + + 10 % GF	ЛСТ + + 7 % GF	ЛСТ + + 5 % GF	ЛСТ + + 3 % GF
$\sigma_{сж}$, МПа.....	4,32	3,78	6,12	5,49	4,49

Установлено, что использование связующих с модифицирующим агентом GF приводит к увеличению первоначального $\sigma_{сж}$ образцов на 42–55 % (отн.) по сравнению с $\sigma_{сж}$ ЛСТ. Минимальная дозировка модификатора составляет 5–7 % и обеспечивает увеличение $\sigma_{сж}$ образцов на 78–98 % по сравнению с $\sigma_{сж}$ образцов на техническом ЛСТ.

«Моделирование фазового состава матричной части огнеупорного бетона» (к. т. н. В. В. Козлов, СПбГТИ (ТУ)

Неформованные огнеупорные материалы и бетоны находят широкое применение в металлургии чугуна и стали, в футеровке сталеразливочных и промежуточных ковшей, продувочных фурм, турбостопов, желобов доменных печей и других металлургических агрегатов. Формирование фазового состава и структуры монолитного огнеупорного материала происходит по месту применения в конструкциях при температуре проведения металлургических процессов.

Связующая система или матричная часть многих типов современных низкоцементных огнеупорных бетонов содержит в разных соотношениях высокоглиноземистый цемент, микрокремнезем, тонкомолотый кальцинированный глинозем (реактивный глинозем) и различные функциональные добавки. Фазовый состав грубодисперсных заполнителей огнеупорного бетона, таких как электрокорунд, карбид кремния и т. д., как правило, не претерпевает заметных изменений в процессе высокотемпературного нагрева до температуры эксплуатации материала. Существенно влияют на огнеупорность, спекаемость и плотность, температуру деформации под нагрузкой и шлакоустойчивость фазы, образующиеся при взаимодействии между тонкодисперсными и примесными компонентами огнеупорного бетона. Высокотемпературное фазообразование в связующей системе на основе высокоглиноземистого цемента, микрокремнезема и реактивного глинозема с добавкой алюмомагнезиальной шпинели с достаточной точностью описывается с помощью 6-компонентной системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, которая представляет значительный интерес с точки зрения изучения свойств многих неформованных огнеупорных материалов, огнеупорных бетонов и систем типа шлак – огнеупор, а также керамических пропантов.

На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ(ТУ) разработано программное решение для моделирования равновесного фазового состава в этой многокомпонентной системе, основанное на накопленных на сегодняшний день эмпирических и термодинамических сведениях о ее субсолидусном строении. Программное решение предназначено для проектирования компонентного состава матричной части огнеупорных бетонов с учетом процессов фазообразования при температуре эксплуатации.

«Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС» (д. т. н. Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, к. т. н. А. Д. Буравов, Л. В. Остряков, А. Ю. Колобов, ООО НПФ «Керамбет-Огнеупор», ОАО «Динур»)

Способом одностадийного мокрого помола получены ВКВС композиционного состава на основе боксита, электрокорунда и высокодисперсного плавящего кварца влажностью 11 %. В качестве корунда использовали неликвидную фракцию ($<0,25$ мм) в виде отсева при получении абразивного шлифзерна, производимого в ОАО «Динур». Изучены свойства образцов, обожженных в интервале 900–1640 °С. В зависимости от температуры обжига $T_{\text{обж}}$ выделены три характерных интервала, соответствующих первичному спеканию и усадке (до 1200 °С), муллитизации и росту (1200–1400 °С) и спеканию замуллитизированного материала (>1400 °С). Максимальные значения предела прочности при изгибе 140–150 МПа соответствуют $T_{\text{обж}} = 1250\div 1400$ °С, при сжатии 750 МПа — $T_{\text{обж}} = 1640$ °С.

Изучено влияние $T_{\text{обж}}$ в интервале 800–1640 °С на изменение фазового состава, структуры и некоторых свойств образцов материала на основе ВКВС композиционного состава. При дилатометрическом исследовании при скорости неизотермического нагрева 300 °С/ч установлены 4 характерных интервала температур, соответствующих обычному тепловому расширению (до 800 °С), спеканию, сопровождаемому усадкой (800–1150 °С), муллитизации, сопровождаемой ростом (1150–1400 °С), спеканию замуллитизированного материала (1400–1500 °С). С применением комплекса исследований (РФА, дилатометрического анализа, оптической и электронной микроскопии) изучены фазовый состав и структура материалов в отмеченных интервалах температур обжига. После обжига при 1400–1640 °С материал содержит 38–42 % муллита, 50–55 % корунда, остальное — стеклофаза и соединения титана.

«Подтверждение легитимности поставщика и стандартов для минимизации рисков компании» (Л. П. Подкорытова, ООО «Нормдокс»)

Для соблюдения законодательства при использовании стандартов из легальных источников требуется подтверждение легитимности поставщика стандартов или самих экземпляров стандартов. Это позволяет иметь действующие и достоверные

версии стандартов и избегать различных рисков, связанных с применением нелегитимных копий. О важности легальных источников постоянно говорят разработчики, поскольку международные и зарубежные стандарты являются объектами авторского права. Легитимными источниками являются разработчики стандартов, официальные российские дистрибьюторы или реселлеры и официальные зарубежные дистрибьюторы или реселлеры. На сайте разработчиков стандартов часто бывают размещены перечни официальных дистрибьюторов. Подтверждением легитимности документа являются: договор с официальным поставщиком (это может быть сублицензионный договор в случае многопользовательской лицензии), лицензионные надписи (водяной знак) на самом стандарте в электронном формате (указание на конечного пользователя, указание на дистрибьютора, дата и вид лицензии); лицензионная надпись может быть также на ряде стандартов, передаваемых в печатном виде. Признаки легитимности у стандартов разных разработчиков могут различаться. Все идентификационные надписи и записи выполняются в соответствии с требованиями разработчиков стандартов, т. е. владельцев авторских прав на документ.

«Разработка и утверждение стандартных образцов огнеупоров» (В. В. Степановских, ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО ИСО))

Номенклатура стандартных образцов (СО), производимых ЗАО ИСО, включает весь перечень материалов черной металлургии. Это сырье — руды и концентраты, ферросплавы, лигатуры, флюсы, огнеупоры, металлы и сплавы (чугун, сталь, сплавы на никелевой основе), отходы производства (шлаки и пыль металлургических агрегатов). Стандартные образцы выпускаются в нескольких видах. Для методов «мокрой» химии и определения газообразующих примесей (C, S, N) методами сжигания или восстановительного плавления в дисперсном виде (порошок, стружка), для определения кислорода и азота методами восстановительного плавления в виде компактных образцов (стержни, цилиндры) и для спектральных методов анализа в виде монолитных образцов.

СО регламентируются ФЗ от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»: «В сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений применяются стандартные образцы утвержденных типов» (ст. 8, п. 2). Категория «Государственный стандартный образец — ГСО» (по ГОСТ 8.315) переименована в России в «Стандартный образец утвержденного типа — ГСО». Утверждение СО осуществляет Росстандарт «на основании положительных результатов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа».

Приказом Минпромторга России от 25 июня 2013 г. № 970 утвержден Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метроло-

гии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений. Порядок и критерии аккредитации в области обеспечения единства измерений на выполнение испытаний СО в целях утверждения типа были установлены только в июле 2014 г. после введения в действие ФЗ от 28.12.2013 № 412-ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации».

В 2015 г. ЗАО ИСО прошло аккредитацию и получило Аттестат аккредитации № RA.RU.311182 — Аккредитация в области обеспечения единства измерений на право выполнения работ по испытаниям СО в целях утверждения типа. ЗАО ИСО имеет опыт в формировании предложений от производителей и потребителей по созданию новых СО огнеупоров, а также в накоплении и аттестации чистых оксидов для построения «теоретических» градуировочных графиков, создании отраслевой службы СО огнеупоров, приготовлении материалов для аттестации СО, организации и проведении межлабораторных сравнительных испытаний — МСИ и аттестации методик измерений (при необходимости), а также в аттестации отраслевых стандартных образцов — ОСО огнеупорных материалов.

«Об опыте работы аккредитованной лаборатории испытаний и исследований огнеупорных и теплоизоляционных материалов» (к. т. н. Л. В. Узберг, ОАО «ВНИИМТ»)

В условиях перехода России к открытой рыночной экономике борьба за потребителя на внутреннем и внешнем рынках требует создания и производства конкурентоспособных товаров. Качество выступает как главный фактор конкурентоспособности товара, составляя его «стержень», основу. Оценка уровня качества продукции — это совокупность операций, включающая выбор номенклатуры показателей качества оцениваемой продукции и определение значений этих показателей при оценке качества продукции. Различают два понятия: технический уровень продукции и уровень качества продукции как более широкое понятие.

Оценка технического уровня заключается в установлении соответствия продукции мировому, региональному, национальному уровням или уровню отрасли. Соответствие оцениваемой продукции мировому уровню (или другим) устанавливается на основании сопоставления значений показателей технического совершенства продукции и базовых образцов. Результат оценки используют при разработке новой (модернизированной) продукции: обоснование требований, закладываемых в техническое задание (ТЗ) и нормативную документацию (НД); принятие решения о постановке продукции на производство; обоснование целесообразности замены или снятия продукции с производства; формирование предложений по экспорту и импорту.

Под определением показателя качества подразумевают нахождение его численного значения. Для этого на практике в зависимости от специ-

ки продукции принимается целый ряд методов. Решить задачу достижения и поддержания качества продукции на уровне, обеспечивающем постоянное удовлетворение установленных или предлагаемых требований потребителя на внутреннем рынке, непросто. Кроме того, большинство промышленных предприятий России на сегодняшний момент не могут обеспечить потребителю уверенность в том, что намеченное качество поставляемой продукции достигается или будет достигнуто. Скорее всего, именно это сегодня и создает дополнительные сложности при передаче продукции для изготовителей, традиционно заботящихся о собственной репутации и, как следствие, о надежности своей продукции. Вот некоторые из них: отсутствие вызова поставщика для совместной приемки, выполнение измерений или испытаний не в соответствии с НД, выполнение испытаний в неаккредитованной лаборатории, или отсутствие в области аккредитации лаборатории выполняемых методов анализов, или же превышение требований, сформулированных в договоре. Все это приводит к ненужным разбирательствам, трате времени и средств. И даже если в результате консенсус найден, причина недоразумения остается известной только участникам приемки.

«Оценка качества продукции» (З. Г. Пономаренко, ОАО «Динур»)

Первый документ, которым должны руководствоваться при выполнении приемки — это Договор на поставку продукции. Поэтому если в договоре согласованы особые условия приемки, то в каждом частном случае процедуры могут различаться. При этом внутренними документами (СТП СМК, например) как у изготовителя, так и у покупателя должны быть учтены эти изменения процедур, а условия договора должны быть в обязательном порядке подготовлены и рассмотрены (согласованы) техническими специалистами обоих предприятий, которые в этом случае должны руководствоваться всеми действующими законами и другими нормативными актами, НД на продукцию и методы испытаний. При этом детальное описание в договоре процедуры приемки товара является залогом длительных, свободных от обосновательных претензий отношений. Чем точнее в договоре будет описан весь процесс, начиная с получения товара от поставщика или перевозчика и заканчивая составлением актов и рекламаций, тем меньше у сторон шансов стать участниками судебного разбирательства. К сожалению, в последнее время на многих предприятиях распространена практика заключения договора на поставку огнеупоров без проработки его с техническими специалистами. Вероятно, по этой причине процедура приемки не является предметом внимания отечественных потребителей. Вместе с тем МС ИСО 5022, несмотря на внешнюю трудоемкость (количество отбираемых и испытываемых образцов возрастет), удобен и для изготовителя, и для потребителя.

При выполнении процедур приемки возникает целый ряд сложностей, которых можно было бы избежать при детальном описании в договоре приемки товара. Это в первую очередь отсутствие вызова поставщика для совместной приемки. Часто при приемке покупателем не выполняются (или выполняются неправильно) те или иные процедуры, связанные с отбором проб, оценкой внешнего вида, пробоподготовкой. Причем иногда это происходит из-за недостатка опыта, иногда, наоборот, из-за постоянно выполняемой однообразной работы. Иногда причиной становится отсутствие актуализированной НД или информации об изменениях в договорах или это просто халатность. Во-вторых, это выполнение измерений или испытаний не в соответствии с НД. Одна из причин — отсутствие измерительного инструмента. Чаще это касается специальных средств — приборов для измерения отбитостей углов и ребер, измерительных луп, лекальных линеек или отсутствия у контролера опыта использования измерительного инструмента. Иногда отсутствует необходимое оборудование в лаборатории. Часто испытания выполняются в неаккредитованной лаборатории или в лаборатории, в области аккредитации которой отсутствуют выполняемые методы анализов.

«Разработка и внедрение в производство новых огнеупорных материалов и пропантов»
(к. т. н. С. И. Гершкович, АО «Боровичский комбинат огнеупоров»)

Для устойчивого развития предприятия в условиях жесткой конкуренции комбинат проводит политику реконструкции и технического перевооружения производства, организации выпуска высокоэффективных огнеупоров и увеличения их доли в общем объеме продукции, диверсификации производства, повышения качества выпускаемой продукции.

• Одно из базовых направлений диверсификации производства продукции — производство алюмосиликатных керамических пропантов. Торговая марка пропантов BORPROP стала брендовой. Для устойчивого ведения технологического процесса важно стабильное обеспечение сырьевыми материалами. Чтобы не допустить снижения объемов производства и качества продукции, в ЦСТиП постоянно проводится поиск способов нейтрализации неблагоприятных факторов, применяются альтернативные виды сырья и специальных добавок, разрабатываются новые технологические приемы при производстве пропантов. В настоящее время интенсивно ведутся работы по снижению одной из важнейших характеристик пропанта — насыпной плотности, значение которой определяет тип и, соответственно, стоимость жидкости ГРП. Проведенные работы позволили снизить насыпную плотность пропанта от 1,80–1,85 до 1,69–1,71 г/см³.

• Диверсификация огнеупорного производства выражается в расширении перечня и марочности

выпускаемой продукции. В настоящее время в силу известных причин дополнительной движущей силой диверсификации стало импортозамещение. В рамках программы замещения импортной огнеупорной продукции для Тихвинского вагоностроительного завода (ТВСЗ) освоено производство изделий марки HShS для разливы стали, ранее поставлявшейся из одной из европейских стран. По результатам проведенной ТКСЗ оценки поставщиков Боровичский комбинат огнеупоров удостоен наивысшей оценки — «Отличный поставщик».

• Комбинат успешно освоил производство высокоглиноземистых изделий марок МЛС-67 (МЛПС-67) для сифонной разливы металла, в том числе крупносерийной, и при производстве дорогостоящих высококачественных сталей. В настоящее время разработанная продукция успешно поставляется на многочисленные предприятия, составляя конкуренцию иностранным поставщикам аналогичной продукции.

• Комбинат реализовал преимущества своего технического оснащения и технологического сопровождения производства, разработав инновационные алюмосиликатные изделия, получившие новые названия, не связанные с назначением их использования, так как могут применяться в футеровке различных тепловых агрегатов: серия ALBOR — шамотные изделия различного состава, серия HALBOR — муллитокремнеземистые и серия BOREX — муллитовые и муллитокорундовые.

• Следуя современным тенденциям, наращивается производство неформованных огнеупорных материалов для черной и цветной металлургии, стекольной и цементной промышленности.

«Производство табулярного глинозема в ООО «Кералит» (С. А. Агафонов, ООО «Кералит»)

История производства табулярного глинозема (пластинчатого корунда) в ООО «Кералит» началась относительно недавно — в 2013 г. Производственный комплекс включает несколько основных участков: помола сырьевых материалов, грануляции, сушки и спекания, дробления и классификации и участок тонкого помола. Производство начинается с приемки сырья и входного контроля. Со склада сырьевой материал по системе пневмотранспорта поступает в промежуточные бункера, откуда строго по технологии дозируется и поступает в шаровую мельницу для измельчения и смешивания. После измельчения материал с помощью грануляционных барабанов приобретает шаровидную форму, гранулы поступают в сушильную камеру и далее в шахтную печь для высокотемпературного обжига при температуре выше 1800 °С. Конечным этапом производства табулярного глинозема различных фракций является участок дробления ДСУ (дробильно-сортировочный участок). До передачи материала на ДСУ для классификации по фракциям обожженные гранулы подвергаются обязатель-

ному лабораторному контролю достижения материалов заданных свойств. Если гранулы еще не приобрели свои свойства, их направляют в систему рециркуляции для повторного обжига. Табулярный глинозем после дробления классифицируется по фракциям и расфасовывается в тару (мешки/биг-бэги массой от 25 кг до 2 т). Готовую продукцию отправляют на склад для отгрузки потребителю. Работа на всех переделах ведется в круглосуточном режиме, который позволяет производить более 20000 т табулярного глинозема в год. Все процессы производства максимально автоматизированы. Автоматизация процессов и контроль на всех этапах производства обеспечивает высокое качество готовой продукции.

Табулярный глинозем марки CERALIT TA 99 не уступает по качеству аналогам ведущих европейских производителей. Он используется в ответственных огнеупорных бетонах в качестве заполнителя, что обеспечивает превосходные качества бетонов и изделий из них в самых жестких условиях эксплуатации.

«Причины сырьевого кризиса огнеупорной отрасли» (А. Н. Травицкова, ООО «НТЦ «Огнеупоры»)

Начиная с весны 2017 г. мировой рынок огнеупоров переживал одно потрясение за другим. Цены на некоторые виды огнеупорного сырья за это время выросли в разы, что отразилось и на стоимости огнеупорной продукции; по некоторым видам сырья до сих пор ощущается заметный дефицит. Причиной сырьевого кризиса в огнеупорной отрасли стало то, что правительство Китая пытается решить экологические проблемы страны, закрывая «грязные» производства по добыче и переработке минеральных ресурсов. Экологическая катастрофа национального масштаба стала последствием бурного экономического роста и низкой стоимости экспортируемой продукции. Это не первая попытка китайского правительства принудить промышленность к соблюдению экологических норм и использованию более совершенных технологий, но, похоже, самая масштабная, последовательная и жесткая.

Вводимые правила направлены на улучшение качества воздуха, прекращение загрязнения, ограничение новых мощностей и ликвидацию устаревших. Для возобновления производства китайским компаниям, попавшим под сокращение, следует заполнить документы по охране окружающей среды, а складские помещения для периклаза, угля, угольной золы, шлака, руд и материалов, склонных к образованию пыли, герметизировать. Кроме того, должны быть приняты меры предосторожности для борьбы с загрязнением пылью. Участки дробления, рассева, окончательной обработки и транспортировки на за-

водах также должны быть герметизированы для предотвращения выбросов пыли; должно быть установлено оборудование для обеспыливания. Невыполнение перечисленных требований влечет за собой закрытие и ликвидацию предприятия. Несмотря на такие широкомасштабные экологические ограничения, некоторые компании получают все правительственные разрешения на продолжение производства.

Вместе с этим сильно ограничена добыча сырья, в первую очередь магнезиального. Также ограничения коснулись добычи бокситов в ряде провинций и затронули производство электрокорунда. Параллельно с дефицитом бокситов выросли спрос и цена на андалузит, нехватка которого в 2017 г. была обусловлена производственными проблемами климатического характера двух ведущих поставщиков — Южной Африки и Перу.

Дополнительной проблемой для производителей огнеупоров стал резкий рост цен на графитированные электроды. На конец 2017 г. их стоимость выросла примерно в 10 раз. В России есть свои мощности по производству графитированных электродов, но 2/3 рынка заняты импортом и даже при полном переориентировании на отечественный рынок они смогут покрыть только 50 % потребности РФ. Ситуация усугубляется сложностями с поставками игольчатого нефтяного кокса, необходимого для выпуска ГЭ. В ФАС России в конце августа состоялось заседание рабочей группы по развитию конкуренции на рынке ГЭ, на котором металлурги и поставщики электродов обсудили резкий рост цен на продукцию. В ходе заседания было отмечено, что ситуация «грозит некоторым металлургам возможными остановками уже в сентябре», и было предложено обнулить пошлины на ГЭ и не возобновлять их. Ситуация в Европе также достаточно сложная. В середине сентября генеральный директор европейской металлургической ассоциации Eurofer Аксель Эггерт заявил о риске перебоев в производстве стали из-за дефицита графитированных электродов. По его словам, быстро восстановить выпуск электродов на остановленных ранее мощностях за пределами Китая пока не представляется возможным. Однако эксперты сходятся во мнении, что экология — не единственная причина резких ограничительных мер. Еще одна цель — это дополнительный заработок на сырье для огнеупоров и электродов, и, по некоторым сведениям, передел в добывающем секторе, когда возобновление работ возможно только под контролем государственных управляющих компаний с обязательной передачей им половины прав собственности. ■

Получено 26.12.17
© А. Н. Травицкова, 2018 г.

ABSTRACTS

UDC 669.187.2:621.365.2.036.538

Electric arc furnace's lining hardening when using the hot-briquetted iron in charge

Korostelev A. A., S'emshchikov N. S., Semin A. E., Kotelnikov G. I., Murzin I. S., Emelianov V. V., Kolokolov E. A., Belonozhko S. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 3. — P. 3–10.

The changes of the smelting basic parameters, of the EAF-150's working lining resistance, as well as of the refractory consumption rate to maintain the EAF's lining at the PAO Tagmet's General Meltshop Engineering were analyzed in the article depending upon the hot-briquetted iron (HBI) addition. Various batch loading charts were regarded for the EAF charging with the HBI and the best option has been defined. The slag composition's change under the using of HBI addition was studied and the results are given. The recommendations on the furnace lining hardening maintenance amid the using of the HBI additions were proposed in the context of the EAF-150 which worked on the cold scrap process. The cost benefit analysis of the proposed measures implementation was described. Ill. 8. Ref. 19. Tab. 2.

Key words: hot-briquetted iron (HBI), electric arc furnace, lining resistance, slag regime, smelting performance parameters, slag foaming, periclase-carbonaceous (PC) refractories, magnesia masses.

UDC 669.054.8.001.5

Quality evaluation of the technogenic raw materials for the foundry and metallurgical thermal unit's lining

Gladkikh I. V., Titov A. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 3. — P. 11–13.

The importance is specified of the industrial waste effective utilization as the technogenic raw materials for the refractory material production. The approach is proposed for the stepwise evaluation of the technogenic raw materials used for the thermal unit's lining's manufacturing. Ill. 1. Ref. 4.

Key words: technogenic raw materials, quality evaluation, radiological safety (RS), effective specific activity of natural radioactive nuclides Aeff, thermal units lining.

UDC 621.96-52

Cutting automatic machine's test at the Sukholozhsk Refractory Plant

Shlegel' I. F., Shaevich G. Ya., Makarov S. G., Liberova G. G., Turov M. G., Chelyshev V. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 3. — P. 15, 16.

The results of the cutting automatic machine RASHL-3 implementation at the Sukholozhsk Refractory Plant are given in the article. The description of the machine's structure and the technical characteristic are presented. The technique is mentioned how to solve the problems which can appear when cutting the plastic beams with plenty of refractory sawdust, that are the problems called the cutting wire breakage. Ill. 3. Ref. 2.

Key words: plastic forming, cutting automatic machine, single-stage cutting, plastic beam cutting.

UDC 666.762.11.022.66+666.762.8.022.66].001.5

Researches in the field of composite HCBS and of the refractory materials on their base in the Al_2O_3 - SiO_2 -SiC system. Part 1

Pivinskii Yu. E., Dyakin P. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 3. — P. 17–27.

The analysis is given in the article for the recent investigations in the field of the preparation of SiC-containing suspensions and of the materials on their base. The influence of the dispersion degree of the SiC additives in the composite Al_2O_3 - SiO_2 -SiC highly-concentrated ceramic bonding suspension with the predominantly high-alumina composition on the properties of the materials on their base was investigated after the burning within 1000–1400 °C. The influence was studied of the burning temperature on the sample's shrinkage and growth, and on their porosity and bending strength. The samples showed the mass increase after the burning at 1200, 1300 and 1400 °C which demonstrates the SiC oxidation with the SiO_2 forming. The ultimate bending strength at the burning temperature of 1200 °C (110–130 MPa) were reached at 1200 °C, the samples of all compositions showed the ultimate compression strength of 200–425 MPa at the burning temperature 1200 °C. Ill. 8. Ref. 33. Tab. 1.

Key words: silicon carbide, bauxite, HCBS, ceramic concretes, mullitization, monolithic lining.

UDC 666.76:621.745.35].017:620.178.16(510)

Slag-refractory interactions during ilmenite smelting: thermodynamic simulation and experimental data

Huang Run, Qian Xing, Lv Xiaodong, Liu Pengsheng, Zhang Jinzhu // *New Refractories*. — 2018. — No 3. — P. 28–33.

In this study, we aimed to select an electric furnace titanium slag from Panzhihua Iron and Steel (wt. $[\text{TiO}_2] = 80\%$) and four kinds of commonly used refractory aggregates (i.e., corundum castable, burning magnesium brick, SiC castable, and magnesia carbon brick). The corrosion of the titanium slag with refractory was calculated using the FactSage software. The experiment was carried out in the electric furnace on the basis the calculation results. Meanwhile, thermodynamic calculation results showed that the SiC castable and titanium slag formed TiC with high melting point, which can prevent refractory material from further penetrating the sample and exhibits good erosion resistance. Composed of eroded corundum aggregates, the new liquid slag phase eroded easily. The following order of different refractory materials for titanium slag erosion resistance from good to bad was observed: SiC castable → magnesia carbon brick → magnesite brick → corundum. The theoretical calculation fits well with experimental results. Ill. 5. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: titanium slag, erosion, FactSage, thermodynamics.

UDC 666.762.1.43.2: 666.9

High-alumina heat-insulating materials on base of hydraulic binding agent

Varenikova T. A., Gokova E. N., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Evtushenko E. I. // *New Refractories*. — 2018. — No 3. — P. 34–37.

Corundum heat-insulating materials which serve successfully in capacity of the high-temperature insulation are produced mostly by means of the casting method suffering from a number of shortcomings. The authors of this article propose to use the vibration compaction method to produce these materials which would allow intensifying the production process. The investigating results are given for the compositions to prepare the corundum heat-insulating materials on base of hydraulic binding agents. The main regularities were defined for the components content's influence on the sample's physical and mechanical characteristics. The optimized component's contents satisfying the GOST 5040-2015 requirements were determined Ill. 3. Ref. 10. Tab. 4.

Key words: heat-insulating materials, vibration compaction method, high-alumina cement, foamed pearlite.

UDC 666.762.11-492.3-127

Highly porous granulated corundum aggregate prepared out of alumina-polystyrene-foam mixture. Part 6. Operation optimization for the rotary table pelletizer's

Sokov V. N. // New Refractories. — 2018. — No 3. — P. 38–44.

The mathematical experimental design technique was used to reduce the experiments' number, this allowed to define the set of the independent variables' values which identify the optimal output parameters: the raw pellets' grain-size composition, the ultimate compression strength under compression in a cylinder, the material's apparent density after the burning. Ill. 7. Tab. 8.

Key words: corundum aggregate, granulation parameters, granulator's plate, load factor, mathematical experimental design, output characteristics.

UDC 666.976.2:666.762.1].017:620.186

Structure changes in the refractory calcium-aluminate concretes

Krivoborodov Yu. R., Samchenko S. V., Kuznetsova T. V. // New Refractories. — 2018. — No 3. — P. 45–49.

The influence of both the organic and inorganic additives to the calcium aluminates on the cement hydration and the cement stone's structure formation both at the normal and elevated is regarded in the article. The investigating results are given for the phase transformations in the hardened calcium aluminate samples being heated between 20 and 900 °C. The structure change mechanism and the reasons of the cement stone's strength reduction under the high temperature's influence are described. Ill. 3. Ref. 22. Tab. 3.

Key words: calcium aluminates, hardening, refractory concrete, modifying additives.

UDC 666.974.2:666.762.852

The influence of the silicon carbide aggregate crumbled up by means of different methods on

the heat-resistant middle-cement castable's properties

Pundiene I., Prantskevichene I., Kairite A. // New Refractories. — 2018. — No 3. — P. 50–56.

The investigating results are given in the article on the influence of the SiC aggregate crumbled up by means of different methods (milling and desintegration) on the morphology of the castable's particle obtained. It was established that the admixture to the heat-resistant castable's content of 10–20 % desintegrated SiC comparing to the same amount of the milled SiC improves between 11 and 23 % the mechanical castable's properties after its hardening and burning, decreases its shrinkage up to 25 % and increases its thermal stability up to 20 %. Ill. 7. Ref. 19. Tab. 3.

Key words: SiC aggregate, the method of aggregate crumbling up, alumina cement, heat-resistant castable.

UDC 621.3.036.6.017:536.495

Graphitized electrodes destruction under the thermal shock condition

Apal'kova G. D. // New Refractories. — 2018. — No 3. — P. 57–63.

The graphitized electrodes destruction is analyzed in the article during operation. It was shown that the electrode column's predictable behavior under the thermal shocks provides the using of the graphitized electrodes' integrated performance specifications: the electrode's material's thermal stability as the technological factor of their manufacturing and the dependence of the operational permissible electric current on the quality criterion of the electric furnace's structural part — the electrode column as the performance factor. Ill. 6. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: thermal stability, graphitized electrodes, quality criterion, electrode column, operational permissible electric current.

UDC 621.771:666.3

Physical and technological aspects of the pulsed laser slotting to generate cavities in ceramics. General description of the process

Kuzin V. V., Grigoriev S. N., Fedorov M. Yu., Ostrikov E. A. // New Refractories. — 2018. — No 3. — P. 64–68.

The pulsed laser slotting in order to form the cavities in the Al₂O₃-TiC-ceramics was investigated in the article. It was shown that cut cavities had both internal and external areas, which sizes are defined by the pulsed laser treatment's parameters. The morphological features of the treated surfaces were defined. Ill. 4. Ref. 13.

Key words: pulsed laser treatment, cavity, ceramics, morphology, structure, lapping, burr, destruction, crack, technological process.