



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

19–20 АПРЕЛЯ
2018 ГОДА

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ



ОТ МИГА К НИТУ «МИСИС»
100 ЛЕТ
1918-2018
ОТКРЫВАЕМ НОВЫЙ ВЕК



МАГНЕЗИТ
вместе создавать

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА –
ЖУРНАЛЫ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»,
«СТАЛЬ», «METAL RUSSIA»,
ПОРТАЛ НИТУ «МИСИС»,
«БРЕНД-СЕРВИС. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ»
ИА «МЕТАЛЛ-КУРЬЕР»

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.

НИТУ «МИСИС»
119049, МОСКВА, ЛЕНИНСКИЙ ПРОСПЕКТ, Д.4
ТЕЛ.: +7(495) 955-01-82
E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU
WWW.KOM.MISIS.RU

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК

4

АПРЕЛЬ 2018

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына*
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*
Корректор *Ю. И. Королёва*

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-83, (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.ru



Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются
в журнале «**Refractories and Industrial Ceramics**»,
издаваемом международным информационно-издательским
консорциумом «Springer»

Отпечатано с готового оригинал-макета
в ООО «Первая оперативная типография»
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук, в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий. Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) — в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

Ответственность за достоверность информации в публикуемых
материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели.
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов
опубликованных материалов

Подписано в печать 03.04.18. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 19.
Заказ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ.....8

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Пузырёв Ю. А., Райко В. А., Абакумов В. Н., Фокин И. В., Вислогузова Э. А., Сушников Д. В., Котляров А. А., Кимбар С. А. Конструкция стыка огнеупорной футеровки конвертера с отъемным днищем.....75

Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Платонов А. А., Ми- гашкин А. О., Аношкин И. В., Бессольников А. А., Еро- шин М. А. Механизм коррозии периклазохромитовых пря- мосвязанных огнеупоров во всасывающем патрубке RH-вак ууматора.....78

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Валиев Н. Г., Михали- цин А. А., Михалицина О. В., Коряков В. Н. Использо- вание вторичного материала кварцевого производства для термозащитного покрытия.....89

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Воскресцова Е. А. Исследо- вание процессов спекания синтетического оксида магния...92

Перевислов С. Н., Щербак П. В., Томкович М. В. Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора.....96

Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Филатенков А. Э., Назаренко А. А. Механохимический синтез карбида в условиях вибраци- онной обработки порошков гафния и сажи.....101

Иванов К. С. Методы активации шихты при получении пе- ностеклокерамики.....107

Гуламова Д. Д., Бахронов Х. Н., Бобокулов С. Х., Турди- ев Ж. Ш. Керамика на основе титаната алюминия, синтези- рованного солнечной энергией.....111

Шалаби Э. А. М., Чурюмов А., Абу Эль-Хаирб М., Дауд А. Теплопроводность и износостойкость гибридных композитов A359/(SiC + Si₃N₄), изготовленных литьем под давлением.....116

Марков М. А., Быкова А. Д., Красиков А. В., Фармаков- ский Б. В., Геращенко Д. А. Формирование износ- и коррозионно-стойких покрытий микродуговым оксидирова- нием алюминия.....124

Уваров В. И., Лорян В. Э., Боровинская И. П., Шустов В. С., Федотов А. С., Антонов Д. О., Цодиков М. В. Формирова- ние каталитически активных металлокерамических мембран для гибридного реактора.....133

Балинова Ю. А., Бучилин Н. В., Бабашов В. Г. Сравнитель- ный анализ свойств волокнистых композиционных материа- лов составов ZrO₂-SiO₂ и ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂.....136

Соколов В. А., Гаспарян М. Д. Коррозионная стойкость ог- неупоров в расплаве свинцово-ниобиевого стекла.....141

Смирнов А. Н., Немсадзе Г. Г., Шарандин К. Н., Тонку- шин А. Ф., Рябый Д. В., Лизун А. Ю. Роторная печь для сравнительной оценки эрозивной стойкости огнеупорных изделий тепловых агрегатов.....145

Abstracts.....149

INTERNATIONAL CONFERENCE OF
REFRACTORISTS AND METALLURGISTS

THESES OF REPORTS.....8

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Puzyrov Yu. A., Rayko V. A., Abakumov V. N., Fokin I. V., Visloguzova E. A., Sushnikov D. V., Kotlyarov A. A., Kimbar S. A. The construction of the refractory lining of the converter with detachable bottom.....75

Aksel'rod L. M., Yarushina T. V., Platonov A. A., Migashkin A. O., Anoshkin I. V., Bessol'nikov A. A., Yeroshin M. A. Movement of corrosion of periclase-chromite directly bound refractories in the suction pipe of RH-vacuum.....78

RAW MATERIALS

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Mikhailitsin A. A., Mikhailitsina O. V., Koryukov V. N. The using of quartz recycled material for the thermal protection coating production.....89

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Voskretsova E. A. The investigation of synthetic magnesium oxide sintering.....92

Perevislov S. N., Shcherbak P. V., Tomkovich M. V. Phase composition and microstructure of reactive-bound materials based on boron carbide.....96

Reva V. P., Yagofarov V. Yu., Filatenkov A. E., Nazarenko A. A. Mechanochemical synthesis of carbide under conditions of vibration treatment of powders of hafnium and soot.....101

Ivanov K. S. Methods of the burden materials activation when the foam glass-ceramics manufacturing.....107

Gulamova D. D., Bakhronov Kh. N., Bobokulov S. Kh., Turdiyev Zh. Sh. Ceramics based on aluminum titanate synthesized by solar energy.....111

Shalaby E. A. M., Churyumov A., Abou El-Khairb M., Daoud A. Thermal property and tribological performance of squeezed A359/(SiC + Si₃N₄) hybrid composites.....116

Markov V. A., Bykova A. D., Krasikov A. V., Farmakovskii B. V., Gerashchenkov D. A. Micro-arc oxidation method using to form the wear- and corrosion-resistance coating on aluminum.....124

Uvarov V. I., Loryan V. E., Borovinskaya I. P., Shustov V. S., Fedotov A. S., Antonov D. O., Tsodikov M. V. Formation of the catalytically-active metal-ceramic membrane for the hybrid reactor.....133

Balinova Yu. A., Buchilin N. V., Babashov V. G. The comparative analysis of the ZrO₂-SiO₂ and of the ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ fibrous composite materials properties.....136

Sokolov V. A., Gasparyan M. D. Corrosion resistance of refractories in the melt of lead-niobium glass.....141

Smirnov A. N., Nemsadze G. G., Sharandin K. N., Tonkushin A. F., Ryabii D. V., Lizun A. Yu. Rotor kiln for the comparative evaluation of the thermal units' refractories.....145

Abstracts.....149

19–20 АПРЕЛЯ
2018 ГОДА

МОСКВА, НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ МИСиС

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ



ОТ МГА К НИТУ «МИСиС»
100 ЛЕТ
1918-2018
ОТКРЫВАЕМ НОВЫЙ ВЕК



МАГНЕЗИТ
вместе созидать

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА —
ЖУРНАЛЫ «НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ»,
«СТАЛЬ», «METAL RUSSIA»,
ПОРТАЛ НИТУ «МИСиС»,
«БРЕНД-СЕРВИС. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ»
ИА «МЕТАЛЛ-КУРЬЕР»

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Кажикенова С. Ш. Мониторинг технологических схем производства цветных металлов на металлургических предприятиях Казахстана..10	25
Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Макаров Н. В. Генезис экотехнологии в производстве строительных материалов.....10	10
Мартынова Е. С., Бажин В. Ю., Никитина Л. Н. Контроль теплового состояния футеровки дуговой сталеплавильной печи.....11	11
Саркисова Ж. В. Решения ГК «Термо Техно» для элементного и фазового анализов в огнеупорной отрасли.....12	12
Сатбаев Б. Н., Кокетаев А. И., Аймбетова Э. О., Шалабаев Н. Т., Сатбаев С. Б. Проблемы и перспективы развития производства высокотемпературных композиционных материалов в Республике Казахстан.12	12
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Симакова О. В. Магнийсодержащий сорбент для очистки технологических стоков.13	13

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Глызина А. Э., Павлова И. А., Кашцев И. Д., Земляной К. Г. Изучение диатомитов Ильинского месторождения.....13	13
Давыдов С. Я., Апкашев Р. А., Валиев Н. Г., Амдур А. М. Извлечение драгметалла из рудного сырья стройиндустрии.....14	14
Кашцев И. Д., Земляной К. Г., Павлова И. А. Спекание керамических материалов на основе бокситизированных глин Северо-Онежского месторождения.....15	15
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В. Эффективная стратегия использования минерально-сырьевой базы Группы «Магнезит»..15	15
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Семенцов А. А. Группа «Магнезит» наращивает производственные мощности по выпуску плавного периклаза.....16	16
Эйхельберг С. В., Филиппов С. Е., Шадеркин И. В. Комплексный анализ феррохромового шлака и способы его использования в промышленности.16	16

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

Волкова Е. А. Идентификация технологического состояния системы экскаватор – самосвал – карьер.....17	17
Головин Ю. И., Шуклинов А. В., Фарбер Б. Я., Лейтзел Т., Александер Р., Махоски Дж., Дьячек Т. А. Разработки компании Zircoa Inc. в области циркониевых огнеупоров.....18	18
Дацко И. А., Данилова Ю. В., Ерошин М. А. Применение вторичного огнеупорного сырья в шамотном бетоне.....18	18
Дацко И. А., Данилова Ю. В., Ерошин М. А., Мухамадеев Н. Е., Фахрутдинова М. Р. Бетонные хромсодержащие смеси MAGCAST ACR-852 и MAGCAST ACR-858.....19	19
Дацко И. А., Данилова Ю. В., Ерошин М. А., Мухамадеев Н. Е., Фахрутдинова М. Р. Усовершенствование бетона Magcast AM 90/7...19	19
Кормина И. В., Кедин Н. А. Использование полимерного связующего в агломерации.....19	19
Краснянский М. В., Егоров И. В., Попов А. Ю. Комплексные решения для монолитной футеровки сталеразливочных ковшей.....20	20
Остапенко И. А., Логвинков С. М., Скородумова О. Б. Особенности применения минералов группы силлиманита в неформованных огнеупорах ПАО «Дружковский огнеупорный завод».....21	21
Тимохова М. И. Способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий.....21	21
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Лаптев А. П., Пицик О. Н., Беспалова И. Г. Периклазовые огнеупоры для арматурного слоя футеровки с улучшенными теплофизическими свойствами.....22	22
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Могильникова Е. С. Улучшение эксплуатационных характеристик периклазоизвестковых масс для набивки подины и ремонта откосов электродпей.....22	22
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Найман Д. А. Периклазовый огнеупор с высокой устойчивостью к термическому воздействию в условиях переменного состава рабочей среды.....23	23
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И. Массы Группы «Магнезит» для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей торкретированием.....24	24
Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И., Валева Л. А. Массы Группы «Магнезит» для горячего ремонта футеровки металлургических агрегатов.....24	24
Турчин М. Ю., Устинов В. А., Пицик О. Н., Киселева Е. А. Освоение производства периклазогерцинитовых огнеупоров на Саткинской производственной площадке Группы «Магнезит».....24	24

Ярушина Т. В., Ерошин М. А., Турчин М. Ю., Лаптев А. П. Модифицированный периклазоуглеродистый огнеупор с повышенной устойчивостью к трещинообразованию.....25	25
Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О., Ерошин М. А. Новые шпинелеобразующие углеродсодержащие огнеупоры ПАО «Комбинат «Магнезит» для футеровки сталеразливочных ковшей.....26	26

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Таугер В. М., Казаков Ю. М., Волков Е. Б. Пневмотранспорт с использованием кинетической энергии контейнеров.....26	26
Давыдов С. Я., Семин А. Н., Иванова Н. С. Использование укрывных устройств в стройиндустрии.....27	27
Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Макаров Н. В., Сазонов Д. В. Вихревая аэрация — технология повышения качества многокомпонентного сырья...28	28

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абизов В. А., Посаднова Н. Е. Фосфатный жаростойкий клей и ячеистый бетон на основе алюмосиликатных промышленных отходов..29	29
Абизов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Огнеупорные глиноземистые цементы на основе шлаков алюминотермического производства ферросплавов.....30	30
Бардин Н. Г., Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Кузнецов А. В., Швецов А. А., Макаров Н. А. Покрытие системы HfB ₂ -SiC на углерод-углеродном композиционном материале.....30	30
Бардин Н. Г., Бубненко И. А., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Макаров Н. А. Формирование SiC-покрытия на УУКМ методом парофазного силицирования.....31	31
Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Огнеупорный бетон из форстеритового концентрата Ковдорского ГОКа.....32	32
Беляков А. В., Церман С. И. Торцевой алмазный инструмент на базе «умных» сегментов для обработки хрупких материалов.....33	33
Бесиса Д. Х. А., Эвайс Э. М. М., Шалаби Э. А. М., Усенко А., Ахмед Я. М. З., Кузнецов Д. В. Карбидно-нитридные керамические композиты для получения термоэлектрической энергии.....33	33
Боровик С. И., Солдатов А. И. Модифицирование зерен плавного периклаза каменноугольными связующими.....34	34
Вареникова Т. А., Дороганов В. А., Мишин Д. А., Дороганов Е. А., Шарыгин А. В. Огнеупорные материалы на основе алюмотермических шлаков.....35	35
Головин Ю. И., Жигачев А. О., Умрихин А. В., Родаев В. В. Циркониевая керамика инженерного назначения на основе отечественного бадделейта.....36	36
Гревцев Н. В., Давыдов С. Я., Тяботов И. А., Олейникова Л. Н. Механизм структурообразования полидисперсных органоминеральных систем при получении поризованной керамики.....36	36
Гудовских П., Вормейер Кр., Оврей Ж.-М., Цеттерстром К. Влияние состава и свойств огнеупорных бетонов на процесс из сушки...38	38
Демидович В. Б., Перевалов Ю. Ю., Абдулхаков И. Ю., Баранкова И. И. Особенности использования футеровки в установках для индукционной заковки крупногабаритных валков прокатных станов.....38	38
Демин Е. Н., Речкалов А. А. Пенокерамическое покрытие для защиты керамоволокнистой футеровки.....39	39
Дружинина М. Э., Лучникова Г. Г., Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Кузнецов Д. В. Исследование вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков с добавками цементного клинкера.....40	40
Зданевичус П., Антонович В., Борис Р., Стонис Р., Шукис Р., Витек А. Исследование модифицированного жаростойкого бетона в зависимости от сорта шамотного заполнителя.....40	40
Зубащенко Р. В. Кинетика спекания керамоволокнистых изделий муллитокорундового состава.....40	40
Зубащенко Р. В., Кузин В. И. Структурный фактор теплопроводности волокнисто-армированных композиционных материалов муллитокорундового состава с керамической матрицей.....41	41
Зубащенко Р. В., Павлюшин М. А. Оптимизация состава алюмосиликатных конструктивно-теплоизоляционных изделий, армированных муллитокремнеземистым волокном.....41	41
Иванов К. С. Технология синтеза пеностеклокерамики из опалкристиобалитовых пород.....41	41
Калиш Д., Гуглин К., Синельников В. О., Грабовы М. Эффективность удаления включений Al ₂ O ₃ из стали в результате столкновения и агломерации в керамических фильтрах.....42	42

- Кашцев И. Д., Земляной К. Г., Хафизова А. Р.** Изучение возможности получения низкоцементных магnezияльных бетонов.....43
- Козлов В. В.** Оптимизация шлакового режима и стабилизация шлаков внепечной обработки стали для повышения ресурса футеровки..43
- Кушнерев И. В., Оржих М. Б., Либанов Б. Б., Коротеев С. А., Платонов А. А., Плюхин В. В.** Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада.....44
- Куценко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е.** Совершенствование технологии высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики.....44
- Лотфи А., Поздняков А. В., Золоторевский В. С., Шалаби Э. А. М.** Микроструктура и разрушение при ползучести композитов на основе сплава Cu–0,8Mn с добавками Al и V₂O₅.....45
- Лучникова Г. Г., Дружинина М. Э., Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Кузнецов Д. В.** Исследование свойств золо-шлаковых минеральных вяжущих, полученных с использованием вихревой электромагнитной гомогенизации.....45
- Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н.** Исследование свойств золо-шлаковых минеральных вяжущих, полученных с использованием вихревой электромагнитной гомогенизации.....45
- Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н.** Низкоцементная бетонная смесь основного состава..46
- Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г., Процак Е. Б.** Совершенствование технологии изделий из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для установок выщелачивания монокристаллов.....46
- Павлова И. А., Земляной К. Г., Валиева Л. Б.** Разработка масс для реконструкции футеровки МГД-перемешивателя.....47
- Павловец А. Ю., Кашцев И. Д., Павлова И. А., Земляной К. Г., Климарев В. А.** Экономическая и энергетическая эффективность применения низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC) в области приборостроения.....48
- Перепелицын В. А., Дунаева М. Н.** Щелочестойкость огнеупорных бетонов.....48
- Перепелицын В. А., Ягвцев А. В.** Термодинамические и кристаллохимические основы совершенствования огнеупоров.....49
- Пундиене И., Пранцкевичене И., Клигис М., Гирскас Г.** Влияние добавки ценосфер на свойства жаростойкого легковесного бетона..50
- Саитов А. В., Бажин В. Ю.** Защита углеграфитовой футеровки от внедрения натрия после предварительной обработки поверхности литием..51
- Семченко Г. Д., Шабанова Г. Н., Бражник Д. А., Старолат Е. Е., Рожко И. Н., Руденко Л. В.** Использование элементоорганического соединения для модифицирования фенолформальдегидной смолы в периклазоуглеродистых огнеупорах.....52
- Синельников В. О., Калиш Д.** Экспериментальное определение химического состава шлака и футеровки кислородного конвертера.....52
- Соков В. Н.** Создание теплоизоляционных ячеистых огнеупоров при комплексном воздействии на пеномассу электрогидротеплосиловым полем.....53
- Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Ремизов М. Б., Козлов П. В.** Выбор огнеупорных материалов для электрических печей остекловывания радиоактивных отходов.....53
- Столин А. М., Бажин П. М.** Новые возможности получения огнеупорных плит и слоистых композитов методами СВС.....54
- Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В.** Потенциальные ресурсы продления эксплуатации конструкций из огнеупоров.....55
- Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В.** Фазовый состав и регулятивное формирование свойств карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров.....56
- Фёдоров С. Н., Бажин В. Ю., Васильев В. В., Куртенов Р. В.** Формы по стабилизации анатаза TiO₂ Cl-ионом, полученным из TiCl₄.....57
- Чепчуров М. С., Евтушенко Е. И., Горбунова Н. М., Дороганов В. А., Дороганова О. В., Локтионов В. А.** Аддитивная печать с применением каолинированных глин.....58
- Шалаби Э. А. М., Чурюмов А. Ю.** Термический анализ композитов A359/SiC, применяемых в автомобильной промышленности.....58
- Шатохин И. М., Манашева Э. М., Зиятдинов М. Х., Манашев И. Р.** Роль нитрида ферросилиция в повышении стойкости леточных масс.....59
- Шаяхметов У. Ш., Шаяхметов А. У., Хамидуллин А. Р., Куланбаева З. М., Ахметшина Г. Г.** Спекание и структура малоусадочной композиционной керамики на основе ZrO₂.....59
- Ягофаров В. Ю., Назаренко А. А., Филатенков А. Э., Рева В. П.** Механохимический синтез карбида гафния с участием различных углеродных компонентов.....60
- Ярушина Т. В., Платонов А. А., Аксельрод Л. М., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Кузнецов Д. В.** Влияние ГМУНТ на свойства огнеупоров состава MgO–C с ультранизким содержанием углерода: огнеупоры нового поколения.....60

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

- Амелин А. В., Календа А. В., Ермохина Т. Ю.** Перспективные направления повышения стойкости сталеразливочных ковшей ККЦ № 2 ЕВРАЗ ЗСМК.....61
- Амелин А. В., Календа А. В., Ермохина Т. Ю., Вебстер Э., Гончаров А. А.** Комплексный подход к увеличению стойкости футеровки сталеразливочных ковшей в ЕВРАЗ ЗСМК с применением материалов компании Ра-На-Ge.....61
- Брехачев Ю. С.** Продление срока службы подины кольцевых печей ТПЦ от двух лет до трех.....62
- Вдовин К. Н., Точилкин Василий В., Умнов В. И., Шахов С. И.** Огнеупорные изделия подсистемы защитная труба – промежуточный ковш МНЛЗ.....63
- Вдовин К. Н., Точилкин Виктор В., Умнов В. И., Шахов С. И.** Разливка металла и разработка огнеупорных изделий для разливочного отверстия промежуточного ковша МНЛЗ.....63
- Вдовин К. Н., Ушаков С. Н., Мельничук Е. А., Точилкин Василий В.** Конструкции огнеупорных изделий для разливочной камеры промежуточного ковша МНЛЗ.....64
- Галенко И., Гартен В., Аксельрод Л.** Монолитная футеровка сталеразливочных ковшей. Особенности эксплуатации.....64
- Головин Ю. И., Шуклинов А. В., Фарбер Б. Я., Лейтзел Т., Александр Р., Махоски Дж., Тейлор Р., Дьячек Т. А.** Партнерство компаний Zircoa Inc. и Dyson Technical Ceramic в производстве огнеупоров на основе диоксида циркония.....64
- Гурский А. В., Мазов М. М., Кондрукевич А. А., Каракай С. Н., Съёмщиков Н. С.** Комплексная футеровка главного желоба доменной печи.....65
- Иванова О. Б., Ушаков Н. В., Данилова О. Ю., Данилов Д. В.** Комплексная поставка карбидкремниевых огнеупоров Волжского абразивного завода.....66
- Коржавин А. Ю., Витовский А. В., Мусевич В. А., Хайченко М. В.** Опыт применения огнеупоров АО «БКО» в АО «ОЭМК».....66
- Коростелёв А. А., Съёмщиков Н. С., Семин А. Е., Котельников Г. И.** Повышение стойкости футеровки ДСП при использовании ГБЖ в завалке.....67
- Косолапов А. А., Максимов М. В., Лундгард К., Кимо П.** Опыт эксплуатации плотной вермикулитовой теплоизоляции производства компании «Скамол» в сталеразливочном ковше.....68
- Лубяной Д. А., Мамедов Р. О., Люшук В. А.** Поведение кислой футеровки печи в дуговых и индукционных печах при плавке с термовременной обработкой.....68
- Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Шарандин К. Н., Рябый Д. В.** Универсальные фильтрующие системы как эффективный способ повышения качества металлопродукции.....69
- Словиковский В. В., Гуляева А. В., Комаровский В. А., Золотухин В. В., Шемелин В. А.** Футеровка элементов кладки, подверженная повышенному эрозионному износу.....70
- Словиковский В. В., Гуляева А. В., Комаровский В. А., Шемелин В. А.** Влияние режимов разогрева футеровки тепловых агрегатов на стойкость огнеупорной кладки.....70
- Точилкин Виктор В., Чиченева О. Н., Умнов В. И., Точилкин Василий В.** Разработка стенда для подготовки комплекта огнеупорных изделий промежуточного ковша.....71
- Турчин М. Ю., Сухарев С. В., Заболотский А. В., Шестаков А. В., Бердышев А. А., Скрипник А. В.** Разработка и внедрение инновационного металлоприемника для промежуточных ковшей слябовых МНЛЗ.....72
- Фехнер Р., Бросс Р., Крутиков Д. В., Гончаров А. А.** Технология применения сухих терморективных смесей для футеровки промежуточного ковша.....72
- Ярушина Т. В., Платонов А. А., Мигашкин А. О., Аношкин И. В., Бессольников А. А., Ерошин М. А.** Механизм коррозии периклазохромитовых прямосвязанных огнеупоров во всасывающем патрубке RH-вакууматора.....73

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МОНИТОРИНГ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ КАЗАХСТАНА

(✉)

E-mail: sauleshka555@mail.ru

© Д. т. н. **С. Ш. Кажикенова** (✉)

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Казахстан

Проведен энтропийно-информационный анализ качества технологических переделов производства меди и свинца на металлургических предприятиях Казахстана в зависимости от способа плавки. Предложены расчетные формулы, устанавливающие критерий мониторинга рассматриваемых металлургических процессов.

На основании проведенных исследований способов плавки цветных металлов на примере производства меди и свинца установлены приоритетные автогенные процессы. Из всех способов осуществления реакционной свинцовой плавки КИВЦЭТ дает наилучшие технико-экономические показатели. Как показывает опыт развития металлургического производства, технология

переработки медных, никелевых и некоторых свинцово-цинковых руд совершенствуется на базе автогенных процессов. Этот факт подтверждается приведенными в данной работе расчетами, полученными на основе информационной энтропии Шеннона. В качестве основных инструментов мониторинга различных металлургических производств цветных металлов использован новый метод оценки технологической схемы, позволяющий установить ее надежность на основе фундаментальных закономерностей теории информации. Полученные информационные формулы для мониторинга технологических схем могут быть использованы не только в металлургической, но и в любой другой технологии.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ГЕНЕЗИС ЭКОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(✉)

E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Макаров**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), к. т. н. **Н. В. Макаров**

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

Пыль, образующаяся на предприятиях строительной индустрии, весьма разнообразна по свойствам, химическому и дисперсному составу. Все горные породы (и пыль горных пород) делятся по способу образования на три большие группы: изверженные, осадочные и метаморфические. Изверженные породы (гранит, диорит и им подобные) широко используют в производстве щебня, необходимого для получения высокопрочных бетонов. Пыль осадочных пород — это пыль песка, каолина, глины, доломита, известняка. Осадочные породы наиболее широко применяют в производстве строительных материалов. Например, песок является сырьевым материалом силикатного и глиняного кирпича, стекланного и минерального волокна, а также входит в состав керамических изделий. Метаморфические породы — гнейс, кварцит, талькомагнезит используют в производстве огнеупорных материалов. Следует отметить силикозопасность пыли метаморфических пород, так как наличие свободной SiO_2 в кварцевой пыли достигает 70–85 %.

Существенное влияние на эффективность пылеподавления в технологических процессах подготовки компонентов исходного сырья для производства строительных материалов оказывают плотность орошения и удельный расход воды. При этом низконапорное орошение не улавливает мелкие фракции пыли, наиболее пневмоконизоопасные для человеческого организма. Определяющую роль в увеличении эффективности коагуляционного взаимодействия капель воды и частиц пыли играет именно кинетическая энергия движения капель распыляемой воды, а не общий ее расход. Для

низконапорного распыления жидкости влияние начального участка факела на общую эффективность коагуляции не столь существенно из-за малой кинетической энергии диспергируемой струи. Динамически активный начальный участок с высокой кинетической энергией капель при высоконапорном гидрообеспыливании играет определяющую роль в общей эффективности захвата и коагуляции пылевых частиц каплями воды.

Поскольку пылеподавление фактически возможно только при непосредственном контакте капли жидкости с частицей пыли, то механизм именно этого процесса необходимо изучить для разработки технологии и соответствующих технических средств, обеспечивающих наиболее комфортные условия для его эффективного осуществления. Технически коагуляция представляет собой результат столкновения двух фаз — жидкой и твердой. Соударение происходит при контакте капли жидкости и частицы пыли, при этом сам факт коагуляции, т. е. поглощения пыли жидкостью, может и не наступить, поскольку для окончательного захвата и перехода в единую систему капля жидкости — частица пыли необходимо, чтобы силы инерции частиц пыли были больше сил адгезии и смачивания.

Цель моделирования кинематических и динамических параметров системы капля жидкости — частица пыли в процессе предлагаемой вихревой инерционной ортокинетической гетерокоагуляции — исследование механизма кинематической коагуляции в условиях действия присоединенного в зоне контакта индуцированного вращающегося вихря капель жидкости. Пред-

ложенная математическая модель вихревой кинематической коагуляции послужит основой подготовки рекомендации по совершенствованию технологического оборудования динамического высоконапорного гидрообеспыливания, созданию энергоэффективных вихревых форсунок для установок пылеподавления.

В данной работе рассмотрен механизм целенаправленного управления краевым углом смачивания и кинетической энергией взаимодействия капель жидкости и частиц пыли. С ростом краевого угла смачивания частиц пыли величина энергии поглощения их каплями жидкости снижается, что позволяет обеспечить заданный уровень эффективности обеспыливания при меньших энергозатратах либо расширить диапазон поглощения частиц пыли меньшего размера, т. е. повысить эффективность пылеподавления при заданных энергозатратах. Таким образом, для снижения энергоемкости высоконапорного гидродинамического пылеподавления необходимо изменить кинематику взаимодействия капли жидкости и частиц пыли в зоне контакта. С учетом вышеизложенного это возможно за счет влияния инерционной силы, обусловленной вращением капли жидкости вокруг ее оси, совпадающей с вектором скорости.

При вращении капли жидкости с угловой скоростью $\omega_{ж}$ вокруг ее поверхности и в зоне контакта согласно условию Гельмгольца – Бернулли создается область раз-

режения, т. е. пониженного статического давления на величину удельной энергии присоединенного вихря, скорость которого согласно гидродинамической аналогии определяется по известной в теории электродинамики формуле Био – Саварра. Таким образом, присоединенный вихрь, обусловленный вращением капли жидкости, уменьшая статическое давление в зоне ее контакта с частицей пыли, способствует снижению аэродинамического энергетического барьера. Кроме того, дополнительно за счет инерционной силы увеличивается краевой угол смачивания до величины $\theta_{ш}$, что снижает уровень запрещающего поверхностно-адгезионного барьера.

Таким образом, вращательное движение капли жидкости увеличивает фактическое эффективное значение критериев Стокса и Рейнольдса в зоне контакта, способствуя снижению как запрещающего уровня поверхностно-адгезионного энергетического барьера, так и критического уровня аэродинамического энергетического барьера.

Применение предложенной вихревой кинематической коагуляции позволяет на 20 % снизить расход воды по сравнению с классическим высоконапорным гидрообеспыливанием, доведя его до 8 л/т, и существенно уменьшить медианный размер диспергированного состава частиц пыли, повышая тем самым эффективность пылеулавливания до 99 %.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

КОНТРОЛЬ ТЕПЛОвого СОСТОЯНИЯ ФУТЕРОВКИ ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ

(✉)

E-mail: lisochka-solnce@mail.ru

© Е. С. Мартынова (✉), д. т. н. В. Ю. Бажин, к. т. н. Л. Н. Никитина

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», кафедра автоматизации технологических процессов и производств, Санкт-Петербург, Россия

Дуговые сталеплавильные печи (ДСП) характеризуются прерывным циклом работы, при котором наблюдается существенное воздействие на футеровку шахты печи. Типовая дуговая сталеплавильная печь ДСП-90, которая эксплуатируется на Ростовском электрометаллургическом заводе, является печью периодического действия, цикл выплавки стали в дуговой печи составляет 50–55 мин, а температура металла достигает 1620–1630 °С. После выливки металла температура футеровки снижается до 700–800 °С. Такие перепады температуры отрицательно сказываются на состоянии футеровки печи (микротрещины, изменение толщины швов, сколы и изломы). Кроме того, особенности эксплуатации ДСП влияют на теплофизические свойства самих элементов футеровки (металлизация и зашлакованность), а следовательно, и изменяют тепловой баланс агрегата, что вызывает необходимость постоянной корректировки мощности дуги. От потерь тепла, которые происходят через футеровку печи, напрямую зависят КПД печи и потребляемая энергия.

В настоящее время техническое состояние футеровки на работающих промышленных печах определяют в основном визуальным осмотром наружной поверхности, данные математического моделирования теплового поля при изменении мощности дуги

не используются. При этом существующие методы контроля ДСП и уровень автоматизации не соответствуют современным тенденциям развития техники и физико-химическим условиям плавильных процессов многокомпонентных сплавов, что приводит к преждевременному выходу из строя электродов и футеровки печей, а также к большому количеству брака при низком выходе годной продукции.

Для контроля и управления температурным режимом и его тепловым состоянием по всему объему металлургического агрегата (ДСП) разработан программный алгоритм в рамках пакета SE. Встроенные термодпары фиксируют значение температуры в зависимости от изменения длины дуги, степени нагрева шихты и расплава в шахте печи. Регулятор согласует значения температуры футеровки со всех точек измерения и подает сигнал об изменении положения электродов на привод управления. Если теплофизические свойства футеровки в процессе эксплуатации меняются, вводится поправочный коэффициент, чтобы расчетные значения температуры совпадали с измеренными текущими данными.

На основе такого алгоритма планируются построение системы контроля показателей теплового режима печи ДСП-90 и ее использование для стабильного технологического состояния плавки многокомпонентной шихты.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

РЕШЕНИЯ ГК «ТЕРМО ТЕХНО» ДЛЯ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО АНАЛИЗОВ В ОГНЕУПОРНОЙ ОТРАСЛИ

(✉)

E-mail: olga.morozova@thermotechno.ru

© **Ж. В. Саркисова** (✉)

ООО «ТТ Аналитика», Москва, Россия

Группа компаний «Термо Техно» более 17 лет работает в сфере аналитического и испытательного оборудования для промышленности и научно-исследовательской отрасли.

ГК «Термо Техно» предлагает широкую линейку оборудования для проведения экспрессного химического анализа, рентгенофазового анализа, подготовки проб, физико-механических испытаний материалов, материалографии, анализа мелкодисперсных материалов, анализа пористости материалов, системы автоматизации пробоотбора, пробоподготовки и лабораторных процессов и для других, в том числе нестандартных, задач. ГК «Термо Техно» является эксклюзивным представителем в России и странах СНГ швейцарского завода ARL — крупнейшего мирового производителя аналитического оборудования.

Решения ГК «Термо Техно» для выполнения элементного и фазового анализов в огнеупорной промышленности:

- инструментальные методы анализа в огнеупорной промышленности;
- сравнение методов подготовки проб огнеупоров: сплавления и прессования;
- результаты и примеры анализа химического состава огнеупоров экспресс-методами;
- использование рентгеновской дифракции в огнеупорной промышленности: возможности и преимущества.

Совместный Демоцентр ГК «Термо Техно» и НИТУ МИСиС предоставляет возможность специалистам различных отраслей ознакомиться с оборудованием для проведения материаловедческих исследований полного цикла: анализа химического и фазового составов материалов, металлографического анализа, исследований физико-химических свойств.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕСПУБЛИКЕ КАЗАХСТАН

(✉)

E-mail: de7482@mail.ru

© Д. т. н. **Б. Н. Сатбаев**, д. т. н. **А. И. Кокетаев**, **Э. О. Аймбетова** (✉), **Н. Т. Шалабаев**, **С. Б. Сатбаев**
РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан», г. Астана, Республика Казахстан

Для развития производства высокотемпературных композиционных материалов Республика Казахстан обладает достаточными сырьевыми ресурсами. Имеются значительные запасы тугоплавких глин, кварцита, хромруды, мелкие месторождения магнезита, циркона, талькомагнезита, бокситов, а также техногенные отходы ГМК (до 25 млрд т), которые могут использоваться как сырье для производства композиционных материалов (общеизвестно, что в настоящее время перерабатывается не более 2 % всех накопленных твердых отходов). Потребность в высокотемпературных и коррозионно-стойких материалах только на крупных предприятиях, таких как «Казцинк», «Корпорация «Казахмыс», «ТНК Казхром» и др., оценивается на уровне 120–150 тыс. т в год (200–210 млн долл. США). Традиционные огнеупоры не обеспечивают высокую химическую стойкость, поскольку они предназначены для защиты от высокой температуры (>1500 °С); многие материалы обеспечивают химическую стойкость (>95 %) обычно при невысоких температурах (до 1000 °С).

Реализация предлагаемой нами технологии производства новых композиционных материалов, обладающих свойствами «два в одном» (огнеупоры + химическая стойкость), очень актуальна для нашей республики, так как для производства композиционных материалов в основном используются отходы металлургических производств. Новые химически

стойкие и высокотемпературные материалы обладают рядом технологических преимуществ: высокой прочностью, химической стойкостью, термо- и износостойкостью, низким коэффициентом трения, широкой и доступной сырьевой базой, простотой и гибкостью технологии производства. Кроме того, разработанные ранее авторами новые виды высокотемпературных материалов имеют высокую стойкость во влажной среде (низкий показатель водопоглощения) — важный показатель для материалов, которые эксплуатируются в подобных средах (в частности, в химических реакторах и резервуарах для хранения и т. п.).

Предлагаемая технология производства композиционных материалов имеет следующие преимущества по сравнению с существующими:

- высокое качество продукции вследствие формирования связующей части изделий при высокой температуре — обеспечиваются высокие химическая (от 95 до 99 %) и термическая стойкость (17–23 теплосмены) и огнеупорность (>1500 °С);

- существенное снижение температуры обжига изделий (некоторые составы достаточно подвергать только термообработке посредством нагрева и охлаждения по подобранным режимам, которые зависят от состава шихты и влияют на получение качественного материала) за счет применения новых технологий комбинирования сырьевых составляющих с экзотермиче-

скими смесями, что обеспечивает самоспекание композиционного материала;

- использование местного минерального сырья и дешевых металлургических отходов;
- экологически чистая технология;

– незначительные капитальные затраты для организации производства по данной технологии;

- возможность производить большой ассортимент продукции (формованные, неформованные и фасонные изделия) с широким спектром применения.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СТОКОВ

✉

E-mail: emanuylova@magnezit.com

© М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, Е. В. Мануйлова ✉, О. В. Симакова
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Одним из основных источников загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами являются сточные воды металлургических производств. Промышленные стоки, содержащие тяжелые металлы, как правило, представляют собой кислые водные растворы, в которых токсичные вещества присутствуют в виде ионов. Наибольшую опасность представляют комплексные формы тяжелых металлов, которые теоретически и экономически целесообразно извлекать методами сорбции ионного обмена.

Разработанные в условиях Группы «Магнезит» сорбенты на основе магнийсодержащих материалов обеспечивают поглощение ионов тяжелых металлов за счет ионообменной адсорбции, характеризующейся замещением ионов магния на катионы извлекаемых металлов. Определение эффективности сорбентов при поглощении тяжелых металлов проводили в статических условиях в соотношении твердое : жидкое, равном 1 : 30 соответственно. Использовали модельный раствор, содержащий катионы меди. После контакта с

сорбентом концентрация катионов меди в модельном растворе снизилась от 415 до 0,26 мг/л. После положительных результатов лабораторных исследований сорбента были проведены испытания на производственных стоках, полученных от потенциальных потребителей.

Результаты химического анализа воды с производственного объекта до и после сорбции показали, что разработанный сорбент эффективно очищает воду от катионов тяжелых металлов. После контакта с водой сорбенты исследовали на электронном и оптическом микроскопах, а также с применением рентгенофазового анализа. На поверхности гранул сорбента и в их объеме происходит осаждение оксидов железа, меди, цинка, формируя локальные «щетки» кристаллов и образования округлой кораллоподобной формы. Глубина проникновения солей в центр гранулы сорбента зафиксирована до 600 мкм. Полученные результаты показали, что разработанный сорбент обладает большой статической емкостью по отношению к ионам железа и другим вредным примесям.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗУЧЕНИЕ ДИАТОМИТОВ ИЛЬИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

✉

E-mail: htko@yandex.ru

© А. Э. Глызина, к. т. н. И. А. Павлова ✉, д. т. н. И. Д. Кашцев, к. т. н. К. Г. Земляной
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Природный диатомит относится к экологически чистым материалам, а материалы на его основе являются нетоксичными, безопасными, огнеустойчивыми и обладают хорошей совместимостью с другими материалами. Материалы (изделия, порошки, засыпки и т. п.) обладают хорошей теплоизолирующей способностью, обусловленной особой природной структурой. В связи с этим предложено применение диатомита Ильинского месторождения в качестве теплоизолирующей смеси (ТИС) для засыпки зеркала металла. Для эффективного применения ТИС должны обладать определенной температурой плавления и теплоизолирующей способностью.

Изучены диатомиты Ильинского месторождения, представленные осадочными кремнеземистыми породами органогенного происхождения. Порода тонкозернистая, легко растирается между пальцами, пористого строения. С химической точки зрения исследуемый диа-

томит представляет собой кремнеземистую породу, состоящую из SiO₂ (от 60–98 %). Состав примесей, мас. %: Al₂O₃ 9,45, Fe₂O₃ 4,00, CaO 0,98, MgO 1,16, K₂O 1,27, Na₂O 0,32, TiO₂ 0,56, Δ_{m прк} 7,01 (в виде H₂O, CO₂ и органических соединений). Диатомит относится к аморфным метастабильным материалам, обладающим некоторой избыточной энергией. При нагревании неустойчивый при низких температурах метастабильный диатомит переходит в стабильное состояние — кристобалит. Температура перехода, по литературным данным, выше 800 °С.

Диатомит состоит из микрокремнезема и безводной кремниевой кислоты, находящейся в аморфном состоянии. Присутствие аморфно-кристаллических разновидностей сырья подтверждается эндотермическими эффектами при нагревании до 400 °С. Основная влага (80 % общей потери массы) удаляется при нагреве до 400 °С, остальная влага удаляется при нагреве до 1200 °С

и появляются рефлексы (на рентгенограммах), присущие метакристобалиту. По минеральному составу диатомит представлен опалом (SiO_2 и H_2O), монтмориллонитом в виде нонтронита $\{(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O})\text{Fe}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$, кварцем. Присутствие монтмориллонита в диатомите придает ему способность пластически деформироваться при увлажнении водой, при этом число пластичности (по ГОСТ 21216) составляет 16, что позво-

ляет отнести диатомитовую пробу к среднепластичному сырью. Технологические испытания показали возможность прессования образцов как пластическим способом (при влажности 25 %), так и полусухим (при 20 %).

Предварительные испытания показали, что на основе диатомитов Ильинского месторождения возможно получение гранулированных теплоизоляционных смесей в качестве теплоизоляционной засыпки.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДРАГМЕТАЛЛА ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ СТРОЙИНДУСТРИИ

(✉)

E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), д. х. н. **Р. А. Апакашев**, д. т. н. **Н. Г. Валиев**, д. т. н. **А. М. Амдур**
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

В силикатно-карбонатных рудах песчано-гравийных месторождений находятся примеси золота в ассоциированном тонкодисперсном и вкрапленном состоянии. Одним из экономически выгодных направлений использования глинистого и силикатно-карбонатного минерального сырья является получение на его основе стеновых керамических изделий с высокими эксплуатационными свойствами.

Опыты проводили с силикатно-карбонатной среднезернистой рудой серого цвета. Руда характеризуется весьма сложным составом. По результатам химического и фазового анализов основными породообразующими минералами руды являлись: кальцит (45,8 %), кварц (18,5 %), доломит (12,5 %), плагиоклаз (9,2 %), мусковит (5,9 %) и пирит (3,6 %). В качестве второстепенных и редких минералов в руде обнаружены оксиды и гидроксиды железа, такие как гётит, гидрогётит и гематит, суммарное содержание которых составляет 4,5 %. Компонентом руды является золото, его содержание $3,6 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Пирит распределен в силикатных и карбонатных породах с ассоциированным с ним тонкодисперсным золотом. По результатам фазового анализа основная часть золота представлена в сростках с сульфидами. Золото находится в тонкодисперсном виде (<10 мкм), оно ассоциировано с пиритом и арсенопиритом, а также заключено в кварце и минералах железа и не извлекается цианированием. Эта руда относится к упорным типам руд.

Установлено, что при температурах, превышающих температуру плавления золота и минерального сырья (1300 °С), и выдержке в течение 10 мин распределение частиц золота резко меняется по объему расплава. На поверхности образующегося оксидного расплава (шлака) наблюдаются шарообразные выделения металла размерами от 1 до 500 мкм и более, которых не было в пробе исходной руды. В объеме расплава концентрация золота минимальна. Поскольку золото практически не вступает в реакции с другими веществами, его химическое взаимодействие с оксидным расплавом будет небольшим, адгезия мала и краевой угол смачивания выше 90 град. Поэтому с точки зрения уменьшения свободной энергии системы капле золота выгодно меньше контактировать с оксидным расплавом и больше с га-

зом, что и реализуется при выделении капель золота на поверхности расплава. Плотность золота примерно в 8 раз больше плотности оксидного расплава. Следовательно, радиус флотирующихся пузырьками капелек золота должен по крайней мере в 2 раза превышать их радиус. Изучение микрофотографий оксидного расплава после нагрева до 1300 °С показало присутствие пузырьков радиусом 750 мкм, что достаточно для флотации крупных капель золота.

В процессе флотации идет коагуляция капель золота, так как их размеры на поверхности шлака после охлаждения значительно превышают исходные, достигая в ряде случаев 500 мкм и более. Если пробу исходной руды не продувают газом, то золото на поверхности расплава не обнаруживается. Это указывает на определяющую роль флотации для выделения золота на поверхности расплава. Таким образом, в процессе нагрева внешним источником дисперсные капли золота движутся к поверхности руды по порам под действием термокапиллярного давления. После расплавления минерального сырья они флотируются пузырьками газов. В процессе флотации идет коагуляция. В результате происходит концентрирование золота на поверхности образующегося оксидного расплава-шлака и укрупнение частиц до размеров, позволяющих извлекать частицы золота гравитационными и другими методами. Работа устройства для извлечения золота проведена в лабораторных условиях. Режим продувки контролировали визуально через технологическое отверстие в верхней части печи. Продувку расплава осуществляли в течение 20 мин. После слива и кристаллизации первой порции расплава присутствие частиц золота в полученном материале фиксировали с помощью оптического микроскопа Axiolmage. Установлено, что на поверхности закристаллизовавшегося расплава наблюдаются шарообразные выделения золота размерами 500 мкм и более, которых не было в пробах исходной руды.

Таким образом, можно сделать вывод о промышленной применимости предложенного устройства для обогащения золотосодержащего материала с использованием термокапиллярного эффекта и флотации для извлечения золота из труднообогатимого золотосодержащего минерального сырья и техногенных образований.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОКСИТИЗИРОВАННЫХ ГЛИН СЕВЕРО-ОНЕЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(✉)
E-mail: kir77766617@yandex.ru

© Д. т. н. **И. Д. Кащеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), к. т. н. **И. А. Павлова**
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

■ Исследовано влияние зернового состава алюмосиликатного материала на его спекаемость. Определен зерновой состав исходной керамической массы, являющейся высокодисперсной, с размером частиц, достигающим около 170 мкм, содержание которых составляет примерно 60 мас. %; частиц размерами менее 0,5 мкм в общей массе шихты не более 7,0 мас. %. На кривой распределения зернового состава выделяются четыре группы частиц с медианными диаметрами 0,2, 0,5, 20 и 70 мкм, содержание которых примерно одинаково. Показано, что домол исходной керамической массы до 100 % фракции мельче 10 мкм позволяет увеличить содержание фракции мельче 0,5 мкм от 7,0 до 18,1 мас. %; при этом кривая распределения зерен имеет один максимум с медианным диаметром частиц 0,6 мкм, содержание которых составляет 28,5 мас. %, т. е. шихта становится мономодальной.

Исследовано влияние температуры на формирование структуры и физико-керамических свойств исследованных шихт, которое проявляется неоднозначно. В интервале низких температур обжига (до 1200–1250 °С) преобладает диффузионный механизм спекания, для которого характерно медленное постепенное нарастание прочности с ростом температуры; при этом дополнительное измельчение улучшает свойства образцов примерно в 2 раза, но характера поведения материала в обжиге не изменяет. Выше 1250 °С спекание переходит в режим диффузионно-жидкофазного формирования структуры. При этом заметно снижается пористость, возрастают усадка, предел прочности при сжатии и твердость образцов. Появление жидкой фазы обусловлено присутствием примесей в исходных сырьевых природных материалах.

■ Исследовано влияние природных добавок (полевого шпата Малышевского рудоуправления, фельзита Покровского месторождения, гранодиорита Исетского месторождения) на спекаемость алюмосиликатного материала. Показано, что улучшение физико-химических свойств керамики возможно как повышением удельной поверхности шихты, так и введением добавок природных щелочных алюмосиликатов с прогнозируемыми вязкостью и количеством расплава. Наибольшее влияние на уменьшение пористости и повышение предела прочности алюмосиликатной керамики оказывает добавка полевого шпата в количестве до 5 мас. %, но он является самой дорогой добавкой. По суммарному содержанию ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) исследуемые щелочесодержащие добавки располагаются в ряд, мас. %: полевого шпата (11,77) → фельзит (7,55) → гранодиорит (6,87). Аналогично они располагаются в ряд и по величине соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, соответственно 1,72 – 0,64 – 0,96.

Однако суммарное содержание щелочных компонентов в шихте не является гарантом хорошей спекаемости керамики. Так, при концентрации ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в количестве 5 мас. % пористость образцов после обжига при 1400 °С составила 8 %. При аналогичном содержании щелочей в шихте с гранодиоритом и при той же температуре обжига образцы имели пористость 17 %, т. е. в 2 раза больше. По всей вероятности, не только суммарное содержание щелочных оксидов, но и другие показатели заметно влияют на физико-керамические свойства образцов (калиевый модуль, фазовый состав и др.).

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ЭФФЕКТИВНАЯ СТРАТЕГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ»

(✉)
E-mail: emanuylova@magnezit.com

© **М. Ю. Турчин**, **М. А. Ерошин**, **Е. В. Мануйлова** (✉)
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Группа «Магнезит» продолжает эффективное использование собственной минерально-сырьевой базы. В первую очередь это выражается в успешном освоении технологии обогащения кондиционных и некондиционных типов магнезитовых руд методом рентгено-трансмиссионной сепарации, для чего было осуществлено техническое перевооружение обогатительного цеха: тяжелосредние сепараторы заменены на инновационные рентгено-трансмиссионные. Эти мероприятия позволили улучшить технико-экономические показатели процесса обогащения и, что самое важное, обеспечить возможность перерабатывать ранее не используемые отвалы с некондиционным магнезитом.

Следующий этап эффективной стратегии — возобновление открытой разработки с Карагайского карьера,

магнезитовая руда которого является более качественной, чем магнезиты других карьеров Саткинской группы месторождений. Проект технического перевооружения Карагайского карьера согласован ЦКР-ТПИ Роснедр (Центральная комиссия по разработке месторождений твердых полезных ископаемых Федерального агентства по недропользованию), горный план прошел утверждение в Ростехнадзоре.

Помимо Карагайского карьера в эксплуатацию вводится новый объект — Ельничное месторождение, расположенное в 5 км к северу от г. Сатка и в 2 км восточнее производственных цехов Группы «Магнезит». Право пользования недрами Ельничного месторождения принадлежит Группе «Магнезит». На сегодняшний день запасы Ельничного месторождения разведаны и утверж-

дены в Федеральном агентстве по недропользованию. Технический проект «Разработка Ельничного месторождения магнезита» согласован с территориальной комиссией по разработке полезных ископаемых «Челябинскнедра». Магнезиты Ельничного месторождения по качественным показателям равнозначны магнезитам группы Саткинского месторождения, что подтверждают результаты предварительного опытно-промышленного

тестирования этого вида сырья, проведенного в рамках ТЭО кондиций путем его обжига во вращающейся печи.

На ближнюю перспективу развития сырьевой базы Группы «Магнезит» остается преимущественно открытая разработка. Наряду с ней в 2018 г. планируется активно увеличивать долю подземной разработки магнезита до максимально необходимой производительности согласно календарному плану добычи.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ГРУППА «МАГНЕЗИТ» НАРАЩИВАЕТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ МОЩНОСТИ ПО ВЫПУСКУ ПЛАВЛЕННОГО ПЕРИКЛАЗА

(✉)

E-mail: emanuylova@magnezit.com

© М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, Е. В. Мануйлова (✉), А. А. Семенцов
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Группа «Магнезит» активно наращивает производственные мощности по выпуску плавленного периклаза, реализуя несколько инвестиционных проектов. Из них один, который выделяется своей широкомасштабностью и инновационностью, предполагает строительство завода по производству плавленного периклаза в объеме 50 тыс. т в год на Саткинской производственной площадке. Его основными агрегатами станут пять современных электродуговых печей, разработанных немецкой компанией SMS SIEMAG совместно со специалистами Группы «Магнезит». Печи оснащаются системой автоматизированного управления технологическим процессом плавки. Проект предусматривает также ряд технологических новшеств. Наиболее важное из них — вращающиеся в процессе плавки печные ванны. Их использование позволит существенно улучшить технико-экономические и качественные показатели плавки. Завод представляет собой технологический комплекс, включающий участки приемки сырья и подготовки шихты, электроплавки, охлаждения и разделки

блоков, дробления и сортировки, брикетирования, а также склад готовой продукции, откуда плавленный периклаз можно будет отгружать потребителям автомобильным и железнодорожным транспортом. Помимо этого, на Саткинской производственной площадке в 2017 г. успешно введены в эксплуатацию две электродуговые печи. До конца 2018 г. планируется завершить строительство еще четырех электродуговых печей.

С введением в эксплуатацию вновь созданных плавильных мощностей Группа «Магнезит» получит возможность не только отказаться от закупок плавленного периклаза зарубежного производства, но и, наоборот, сможет осуществлять крупные поставки плавленного периклаза высочайшего качества бренда Русский Магнезит™ сторонним потребителям. В настоящее время Группа «Магнезит» проводит научно-исследовательские работы на имеющихся плавильных мощностях по разработке технологии получения плавленного периклаза с увеличенным размером кристаллов (>1200 мкм).

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ФЕРРОХРОМОВОГО ШЛАКА И СПОСОБЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(✉)

E-mail: i.shaderkin@miduralgroup.com

© С. В. Эйхельберг, С. Е. Филиппов, И. В. Шадеркин (✉)
ООО «Ключевская обогатительная фабрика», пос. Двуреченск Свердловской обл., Россия

Специфические свойства многих видов техногенного сырья позволяют рассматривать его не только в качестве заменителей природного сырья, но и как новые нетрадиционные полезные ископаемые.

На Ключевском заводе ферросплавов производство ферросплавов основано на восстановлении оксидов металла алюминием. Продуктом экзотермических реакций металлургического процесса алюминотермического способа производства ферросплавов является глинозем, который переходит в шлак в процессе плавки. Помимо глинозема в шлак переходят оксиды ряда других элементов, участвующих в реакции. Актуальность проблемы обусловлена значительным повышением кратности феррохромового шлака, пребыванием его в основном в порошкообразном виде, накоплением в отвале за последние 10 лет до нескольких сотен тысяч тонн.

Приведены результаты комплексного исследования глиноземистых шлаков, образующихся при производстве

феррохрома алюминотермическим способом. Определены химический, минеральный составы и физико-химические свойства шлака.

Продукты, полученные в ходе разделения шлака феррохрома самораспадающегося, можно использовать в следующих направлениях: шпинель — для изготовления пористых керамических фильтров, противопопригарных красок в литейном производстве, декоративных цветных плиток, высокоогнеупорных материалов, сухих огнеупорных смесей, в качестве абразивного материала; вяжущее — для производства сухих строительных смесей, композиционного гранулированного сорбента. Вовлечение шлаков феррохрома в хозяйственный оборот позволит улучшить экологическую обстановку региона, уменьшить антропогенную нагрузку на окружающую среду и здоровье населения, будет способствовать сохранению природных ресурсов за счет комплексного и максимального использования сырья.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ЭКСКАВАТОР – САМОСВАЛ – КАРЬЕР(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru© **Е. А. Волкова** (✉)
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

При растущем спросе и повышающихся мировых ценах на огнеупорные материалы внедрение современных автоматизированных систем управления производством может стать существенным преимуществом для российских компаний, так как оптимальное управление всем производственным циклом позволяет как снизить себестоимость добычи сырья, так и контролировать его качество. Одним из перспективных направлений в области автоматизированного управления в горнодобывающей отрасли на данный момент является сетевый подход к управлению. Сетевые системы управления отличаются от классических тем, что не имеют единого центра управления, а решение глобальных и локальных оптимизационных задач происходит на стороне так называемых «агентов» — в случае с добычей огнеупорных материалов, как правило, осуществляемой открытым способом, в роли агентов выступает карьерная техника, в частности самосвалы и экскаваторы.

Одной из важнейших задач, решаемых в рамках автоматизации открытых горных работ, является идентификация технологического состояния горных машин. При классическом централизованном подходе к управлению задача идентификации технологического состояния сводится к определению технологического состояния для каждой горной машины в отдельности. При этом общие принципы определения состояния, в частности для экскаваторов, были разработаны еще в начале 90-х годов прошлого столетия. В соответствии с этими принципами технологическое состояние экскаваторов определяется на основе показателей бортового оборудования посредством наложения их на спроектированные авторами имитационные модели. Таким образом, точность определения технологического состояния при таком подходе определяется точностью моделирования, а также зависит от погрешности получаемых данных. Идентификация состояний автомобильного горного транспорта в научных работах практически не рассматривается, несмотря на то что эффективность и безопасность управления таким транспортом непосредственно влияет на качество и стоимость проведения горных работ.

При сетевом управлении, однако, имеет смысл рассматривать технологическое состояние всего горнотранспортного комплекса в целом, т. е. системы экскаватор – самосвал – карьер, в которой помимо взаимозависимых состояний горных машин имеет ме-

сто также влияние внешней среды, определяемой в целом агентом класса «карьер». В такой системе можно определить следующее множество агентов: $A_g = \{A_t, A_{ex}, A_q\}$, где A_t — множество агентов-самосвалов; A_{ex} — множество агентов-экскаваторов; A_q — агент внешней среды.

В многоуровневых иерархических системах управления, которые, как правило, используются для управления сложными динамическими системами, одной из сложнейших задач является координация различных уровней между собой. При сетевом подходе данная задача решается на уровне агентной платформы, которая выполняет роль посредника между агентами. Следует отметить, что состояние как отдельных составляющих, так и сетевой системы в целом зависит от соответствующих состояний всех агентов, входящих в систему. В случае с системой горнотранспортного комплекса, например, технологические состояния экскаваторов и самосвалов являются взаимозависимыми, и если параметры состояний конкретного экскаватора и самосвала, находящегося в непосредственной близости от него, соответствуют технологическому состоянию «погрузка», то можно говорить о том, что данное состояние однозначно определено для системы.

Множество параметров состояний при таком подходе представляет собой набор прямых измерений, полученных посредством установленных на узлах и агрегатах датчиков, а также некоторое количество значений, определенных косвенно (например, мгновенный расход топлива — прямая характеристика, тогда как средний расход — расчетная). Одной из важных задач для повышения качества идентификации состояний помимо обмена данными между агентами является максимальное определение характеристик посредством прямых измерений, так как расчетные значения всегда обладают некоторой погрешностью. Например, для определения положения ковша экскаватора в полярной системе координат можно использовать прямое измерение посредством лазерного сканирования и распознавания образов.

Точная идентификация состояний как отдельных агентов, так и системы экскаватор – самосвал – карьер позволит повысить качество управления горнотранспортным комплексом, что, в свою очередь, приведет к достижению глобальной цели системы управления — повышению прибыли.

РАЗРАБОТКИ КОМПАНИИ ZIRCOA Inc. В ОБЛАСТИ ЦИРКОНИЕВЫХ ОГНЕУПОРОВ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: ashuklinov@zircoa.com

© Д. ф.-м. н. **Ю. И. Головин**¹, к. ф.-м. н. **А. В. Шуклинов**¹(✉), к. ф.-м. н. **Б. Я. Фарбер**², **Т. Лейтзел**², **Р. Александер**², **Дж. Махоски**², **Т. А. Дьячек**¹

¹ ООО «Циркоа-РУС», г. Тамбов, Россия

² Компания Zircoa Inc., г. Солон, Огайо, США

Для успешного развития российской промышленности и поддержания ее конкурентоспособности необходимо активнее внедрять в практику высокотехнологичные материалы и осваивать новейшие подходы. Керамика на основе диоксида циркония обладает высочайшими эксплуатационными характеристиками — долговечностью, механической прочностью, стойкостью к воздействию большинства агрессивных сред даже при высоких температурах, что позволяет не только повышать качество конечной продукции, но и в ряде случаев существенно сокращать издержки производства за счет уменьшения простоев, снижения числа ремонтов и т. д.

Фирма Zircoa Inc., представленная в России компанией ООО Циркоа-РУС, более 60 лет производит огнеупоры на основе диоксида циркония и является признанным экспертом в этой сфере. Zircoa Inc. самостоятельно производит сырье для своих огнеупоров, пользуясь собственной технологией, благодаря чему продукция фирмы является уникальной. В числе других причин, позволяющих много лет удерживать высокие позиции, можно перечислить постоянную исследовательскую работу, направленную на улучшение составов и дизайна изделий, плотное со-

трудничество с каждым заказчиком на всем протяжении совместной работы, индивидуальную разработку продуктов по техническим условиям заказчика, строжайший контроль качества и безукоризненное соблюдение сроков и условий поставки.

В докладе представлены основные продуктовые линейки, включая штучные огнеупоры для сталелитейной промышленности, футеровочные блоки, трубы, изделия и засыпки для печей с рабочими температурами вплоть до 2200 °С, которые с успехом применяются в производстве технического углерода, синтетического сапфира, кварца высокой чистоты, алюмоиттриевого граната и т. п., тигли для аффинажной промышленности и литья жаропрочных сплавов, а также изделия из высокоплотной керамики — мелющие тела, элементы запорной арматуры, экструзионные матрицы и др. Рассмотрены области, в которых применение циркониевых огнеупоров способно помочь производителям повысить эффективность рабочих процессов. На примере случаев из реальной практики проиллюстрировано, какие подходы использовали специалисты фирмы для решения проблем заказчиков.

ПРИМЕНЕНИЕ ВТОРИЧНОГО ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ В ШАМОТНОМ БЕТОНЕ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: idatsko@magnezit.com

© **И. А. Дацко** (✉), **Ю. В. Данилова**, **М. А. Ерошин**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Традиционно на Саткинской производственной площадке Группы «Магнезит» для футеровки некоторых зон туннельных и вращающихся печей используют шамотные изделия. Со временем футеровка агрегатов заменяется, в результате чего образуется большое количество лома огнеупорных изделий — вторичного огнеупорного сырья. Для снижения себестоимости шамотных бетонов, изготавливаемых с использованием привозного шамотного сырья марки ШГАР-42, а также вовлечения в основное производство отходов от ремонта собственных тепловых агрегатов сотрудниками технического управления Группы «Магнезит» был разработан бетон, в составе которого содержится до 60 % вторичного огнеупорного сырья — выкрутки и лома шамотных изделий. Перед применением лом шамотных изделий подвергается очистке, сортировке с последующими дроблением и классификацией на необходимые фракции. Как и большинство вторичного сырья, этот материал обладает рядом особенностей: повышенными показателями водопоглощения и пористости, сниженной плотностью. Эти особенности ведут к некоторому повышению необходимого количества воды затворения и ухудшению показателей готового продукта. Однако при правильном подборе гранулометрического состава лома количество воды не сильно отличается от вводимого в серийные марки, изготовленные на шамоте марки ШГАР-42.

Разработанный состав рекомендован для применения в наименее ответственных зонах тепловых агрегатов с температурой до 1350 °С. С учетом повышенной пористости полученный состав обладает пониженной теплопроводностью. Удовлетворительные физико-механические показатели и низкая себестоимость делают разработанный состав привлекательным для применения в газоходах цементной промышленности, в качестве арматурной футеровки в некоторых агрегатах, а также в других зонах с относительно невысокой температурой и отсутствием контакта с расплавом. Физико-механические показатели разработанного состава приведены ниже:

После термообработки при 300 °С

Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	65,0
при изгибе.....	10,0
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,1
Открытая пористость, %.....	14,0

После термообработки при 1100 °С

Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	135,0
при изгибе.....	22,0
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,05
Открытая пористость, %.....	18,0
Температура начала деформации, °С.....	1385

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

**БЕТОННЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ СМЕСИ
MAGCAST ACR-852 И MAGCAST ACR-858**

(✉)
E-mail: idatsko@magnezit.com

© **И. А. Дацко** (✉), **Ю. В. Данилова**, **М. А. Ерошин**, **Н. Е. Мухамадеев**, **М. Р. Фахрутдинова**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинская обл., Россия

Несмотря на общую тенденцию к снижению применения хромосодержащих материалов, оксид хрома все еще является очень востребованным материалом в огнеупорной индустрии. Группа «Магнезит» выпускает огнеупорный бетон MAGCAST ACR-852, в состав которого входит оксид хрома. Основная задача оксида хрома — это, безусловно, повышение стойкости материала к воздействию агрессивных компонентов шлака. Традиционно Группа «Магнезит» использует бетон MAGCAST ACR-852 при производстве сводовых изделий для ДСП и АКП, а продукция, изготовленная по данной технологии, пользуется высоким спросом и применяется на металлургических предприятиях по всей России. Из-за постоянно растущих требований к качеству и стойкости огнеупорных изделий возникает необходимость все более глубокой модернизации производимой продукции. За прошедший год хромосодержащий состав бетона был детально проработан по всем направлениям. В результате его реологические свойства были значительно улучшены, физико-механические показатели вышли на новый уровень.

Для расширения сферы применения хромосодержащих высокоглиноземистых масс специалистами Группы «Магнезит» были разработаны составы с повышенным содержанием оксида хрома — MAGCAST ACR-858 (Al_2O_3 87,00 %, SiO_2 0,20 %, CaO 2,5 %, Cr_2O_3 9,05 %) для зон с наиболее интенсивным воздействием шлака, а также MAGCAST ACR-852 (Al_2O_3 90,0 %, SiO_2 3,5 %, CaO 1,6 %, Cr_2O_3 2,0 %) для внешней части патрубков вакууматора. Составы прошли успешные лабораторные испытания и готовы к применению в промышленных условиях. Показатели хромосодержащих масс представлены ниже:

<i>После сушки при 110 °С</i>	
Предел прочности, МПа:	
при сжатии.....	70,0
при изгибе.....	25
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,10
Открытая пористость, %.....	10
<i>После термообработки при 1000 °С</i>	
Предел прочности при сжатии, МПа.....	90,0
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,06
<i>После термообработки при 1500 °С</i>	
Предел прочности при сжатии, МПа.....	100,0

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БЕТОНА Magcast AM 90/7

(✉)
E-mail: idatsko@magnezit.com

© **И. А. Дацко** (✉), **Ю. В. Данилова**, **М. А. Ерошин**, **Н. Е. Мухамадеев**, **М. Р. Фахрутдинова**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинская обл., Россия

В условиях дефицита периклазоуглеродистых изделий металлурги начинают ориентироваться на монолитную футеровку дна сталеразливочных ковшей. Материал, применяемый в дне сталеразливочного ковша, должен обладать высокими показателями прочности, термостойкости, шлакоустойчивости и эрозионной стойкости. В ассортименте Группы «Магнезит» присутствует высокоглиноземистая шпинелесодержащая бетонная тиксотропная смесь Magcast AM 90/7, которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к службе в дне сталеразливочного ковша. В результате длительной работы состав был максимально адаптирован для применения в этой зоне.

Гранулометрический состав был подробно изучен и оптимизирован, показатель дилатансии максимально

снижен, а перекачиваемость готовой смеси улучшена. При этом вода затворения находилась на уровне не более 4,5 %. Количество цемента было снижено, в результате чего бетон перешел в разряд ультранизкоцементных (ULCC). Снижение количества цемента и воды затворения в совокупности с доработанной поровой структурой позволяют минимизировать риск возникновения взрывного растрескивания бетонного дна при сушке и разогреве сталеразливочного ковша. При производстве этого вида бетона применяется только высококачественное сырье, подвергающееся тщательному входному контролю. В настоящее время часть металлургических заводов России уже проводят промышленные испытания доработанного состава бетона Magcast AM 90/7, по результатам которых будут сделаны выводы об его эффективности.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В АГЛОМЕРАЦИИ

(✉)
E-mail: ikormina@mail.ru

© **И. В. Кормина** (✉), **Н. А. Кедин**
ООО «Полипласт УралСиб», г. Екатеринбург, Россия

В Лебяжинском аглоцехе Высокогорского горно-обогатительного комбината (ВГОК) при производстве железорудного агломерата для Челябинского металлургического комбината (ЧМК) остро встал вопрос о по-

вышении производительности агломаши и улучшении механических свойств агломерата. Основными компонентами железорудной части шихты являются: концентрат ММС, концентрат СМС руды шахты Магнетитовая,

сырой сидерит. Известно, что использование в составе агломерационной шихты большой доли мелкодисперсного сырья вызывает ухудшение ее газопроницаемости. Это приводит к уменьшению скорости фильтрации газа, снижению интенсивности теплообмена и процессов спекания, удельной производительности агломашин и качества агломерата.

Стратегией реализации планов было выбрано введение в аглошихту полимерной связующей добавки серии Термопласт СВ. В 2015 г. в агломерационной лаборатории ВГОК были проведены лабораторные спекания железорудного агломерата на предмет выбора полимерной связующей добавки для проведения промышленных испытаний. Опробованы пять марок связующего. Наилучшие результаты получены при применении связующего Термопласт 5СВ. Вертикальная скорость спекания по сравнению с базовой возросла на 12,7 % при сохранении высоких показателей прочности агломерата и расходе связующего 0,3 % от состава шихты. Это позволило рекомендовать добавку Термопласт 5СВ для промышленных испытаний и предполагать прирост производительности агломерационной машины не менее чем на 10 %.

Проведенные кратковременные промышленные испытания спекания агломерата позволили установить улучшение следующих показателей за счет ввода в шихту 4,3 кг/т добавки Термопласт 5СВ: рост производительности агломерационных машин не менее чем на 18 %, снижение расхода природного газа не менее чем

на 12 %, электроэнергии не менее чем на 10 %, кокса не менее чем на 10 %;

В мае – июле 2017 г. проведены продолжительные опытно-промышленные испытания связующей добавки Термопласт 5СВ в шихте железорудного агломерата для ЧМК. Расход связующего поддерживался неизменным — 0,38 % от нагрузки шихты.

Выводы по результатам промышленных испытаний в 2017 г.:

- удельная производительность агломашин увеличилась относительно базы на 17,4 % за счет увеличения газопроницаемости шихты и скорости спекания. Скорость аглолент возросла в среднем на 23,2 %. В период испытаний многократными замерами зафиксировано положительное влияние связующего Термопласт 5СВ на гранулометрический состав шихты. Содержание нежелательной фракции (<1,6 мм) в составе снизилось от 31,3 до 24,6 %;

- прочность агломерата сохранилась на прежнем уровне;

- негативного влияния связующей добавки на химический состав агломерата не зафиксировано;

- отмечено снижение расхода кокса на 9,0 % (отн.);
- за счет увеличения производительности агломашин удельный расход газа, воздуха и электроэнергии снизился на 10,3, 10,4 и 12,0 % соответственно;

- без раскрытия внутренних экономических расчетов отмечено: сумма вложений окупается менее чем за 1 мес стабильной работы участка.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

✉

E-mail: krasnyansky@keralit.com

КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ МОНОЛИТНОЙ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

© К. т. н. **М. В. Краснянский** ✉, **И. В. Егоров, А. Ю. Попов**
ООО «Кералит», Москва, Россия

Компания «Кералит» была основана в 2001 г. для организации нового современного производства огнеупорных материалов и изделий на их основе для черной и цветной металлургии, цементной и стекольной промышленности. Уже в 2004 г. был введен в эксплуатацию производственный комплекс, который находится в Московской области и располагает высокопроизводительными автоматизированными линиями по выпуску как неформованных огнеупорных материалов (огнеупорные бетоны, набивные, пластичные и торкрет-массы), так и виброформованных огнеупорных изделий различного назначения. С 2013 г. в составе предприятия действует цех по производству табулярного глинозема и алюмомагнезиальной шпинели, позволяющий работать на собственном сырье.

Компания «Кералит» является одним из крупнейших поставщиков бетонов для выполнения монолитной футеровки сталеразливочных ковшей для предприятий черной металлургии стран СНГ. В настоящее время поставки бетонов для монолитной футеровки дна сталеразливочных ковшей серийно осуществляются на 10 металлургических предприятий, в том числе на БМЗ,

НЛМК, «Уральская Сталь» и «НЛМК-Калуга». Поставка бетонов для монолитной футеровки стен осуществляется на 5 металлургических предприятий.

В настоящее время в связи со сложной ситуацией на рынке периклазоуглеродистых изделий все больше металлургических предприятий принимают решение о переходе на монолитную футеровку сталеразливочных ковшей. Основными преимуществами такой футеровки являются снижение удельного расхода и удельных затрат на огнеупоры, сокращение затрат времени на футеровку и уменьшение доли ручного труда, а также уменьшение количества выбросов канцерогенных углеводородов (фенолы, формальдегид, бенз(а)пирен) при сушке ковшей. Накопленный опыт позволяет нам реализовывать проекты монолитной футеровки сталеразливочных ковшей по схеме «под ключ». В нее входят разработка технической документации на монолитную футеровку; проектирование и поставка необходимого технологического оборудования для качественного выполнения монолитной футеровки; поставка полного спектра огнеупорных материалов; шеф-монтаж; обучение сотрудников.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СИЛЛИМАНИТА В НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРАХ ПАО «ДРУЖКОВСКИЙ ОГНЕУПОРНЫЙ ЗАВОД»

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: batrachenko@gir.ua

© И. А. Остапенко¹ (✉), С. М. Логвинков², О. Б. Скородумова³¹ ПАО «Дружковский огнеупорный завод», г. Дружковка Донецкой обл., Украина² Харьковский национальный экономический университет, г. Харьков, Украина³ Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков, Украина

В конвертерном производстве стали многие проблемы решаются за счет эффективного применения в футеровке тепловых агрегатов неформованных огнеупоров: теплоизоляционных и огнеупорных бетонов, наливных и торкрет-масс, ремонтных составов и др., которые поставляются в виде сухих смесей. Для плотных и огнеупорных бетонов прогрессивным решением в обеспечении необходимых эксплуатационных свойств является использование в составах минералов группы силлиманита: кианита (дистена), андалузита и силлиманита.

В ПАО «Дружковский огнеупорный завод» освоено производство сухих смесей для неформованных огнеупоров, унифицированных по способу нанесения (виброуплотнение, саморастекание, торкретирование, обмазка, набивка) и области применения. В составах смесей для огнеупорных бетонов ответственного назначения используются нетермообработанный и термообработанный кианит, андалузит, силлиманит и шамот на основе дистен-силлиманитового концентрата. Эти компоненты проявляют ряд специфических эффектов в составе смесей, что обеспечивает им конкурентоспособность. Гранулометрический состав и удлиненно-пластинчатая морфология зерен товарных концентрата

тов кианита, а также дистен-силлиманитового шамота позволяют регулировать низкотемпературную прочность бетонов и обеспечивать их пониженную склонность к трещинообразованию при разогреве футеровки. Каждый из рассматриваемых компонентов имеет характерные микропримеси, специфическую локализацию в поликристаллическом сростке зерна, а также отличающийся тип элементарной ячейки кристаллов. Соответственно, каждый компонент в условиях нагрева трансформируется в муллит и кварц в индивидуальном температурном интервале, с определенной скоростью и разным увеличением объема. Эти обстоятельства позволяют прецизионно регулировать усадку, открытую пористость, высокотемпературную прочность, огнеупорность, крип и коррозионную стойкость. При этом в разработанных составах сухих смесей учитываются стерические контакты зерен минералов группы силлиманита с кремнеземистыми или глиноземистыми компонентами, поскольку при этом изменяется характер формирующихся твердых растворов в соответствии с эвтектоидно-перитектоидным взаимодействием: $(5m - 2)Al_2SiO_5 + (1 - 2m)Al_6Si_2O_{13} \rightleftharpoons (Al_2O_3)_{(1-m)}(SiO_2)_m$, где m — параметр нестехиометрии твердых растворов.

СПОСОБ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: 06051961@yandex.ru

© К. т. н. М. И. Тимохова (✉)

Квазиизостатическое прессование, являющееся разновидностью изостатического прессования, было впервые разработано в СССР, во ВНИИЭК. Работы по созданию керамических изделий способом квазиизостатического прессования первоначально были направлены на разработку конструкции пресс-форм, обеспечивающих создание трехосевого давления на прессуемый материал. За основу были приняты пресс-формы статического прессования, металлический сердечник которых меняли на эластичный прессующий сердечник — пресс-буфер, создающий радиальное давление на прессуемый материал под действием давления, передаваемого на него пуансонами пресс-формы.

Квазиизостатическое прессование является единственной технологией для массового производства мелющих шаров диаметром от 30 до 70 мм. Эта технология была внедрена первоначально на прессах статического прессования производительностью 60 шт./ч, а затем на созданном пресс-автомате производительностью 600 шт./ч. Ассортимент изделий, прессуемых этим способом, разнообразен: кольца 8 наименований — от

80 до 250 мм диаметром и высотой от 70 до 170 мм (разработаны чертежи пресс-формы для кольца высотой 250 мм); капсулы и обечайки к ним круглой, прямоугольной, квадратной формы; тигли; мелющие шары диаметром от 30 до 70 мм; трубки; стержни; диски; шайбы; плиты квадратной и прямоугольной формы; ребристые изоляторы. Опробована прессуемость других материалов: металлических пресс-порошков, стеклопорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошие прессуемость и качество отпрессованных образцов. На некоторые изделия до настоящего времени сохранились чертежи пресс-форм, надежно работавших на керамических предприятиях в течение нескольких лет.

Способ квазиизостатического прессования к 1990 г. был внедрен на 14 предприятиях страны и на 5 предприятиях освоен самостоятельно. К этому времени ряд зарубежных стран эту технологию приняли для своего производства.

Однако после 1990 г. в связи с перестройкой народного хозяйства страны производство на керамических заводах надолго было приостановлено. Часть керами-

ческих предприятий закрылись из-за отсутствия спроса на отечественную керамику. Полностью утерян способ квазиизостатического прессования, являющийся самым экономичным и перспективным из всех известных способов керамического производства огнеупорных изде-

лий. Поэтому в связи с восстановлением отечественной промышленности возрождение технологии и ее широкое внедрение в производство керамических и огнеупорных изделий является в настоящее время весьма целесообразным.

ПЕРИКЛАЗОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ АРМАТУРНОГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

✉

E-mail: mturchin@magnezit.com

© М. Ю. Турчин ✉, М. А. Ерошин, А. П. Лаптев, О. Н. Пицик, И. Г. Беспалова
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Периклазовые огнеупоры производства Группы «Магнезит» широко используются в футеровке арматурного слоя различных промышленных тепловых агрегатов — сталеразливочных ковшей, конвертеров, электропечей. Основное назначение огнеупоров для арматурной зоны — уменьшение потерь тепла из рабочего пространства печи в окружающую среду и защита кожуха теплового агрегата от высокотемпературного воздействия, в том числе при нарушении целостности рабочего слоя футеровки. Традиционно применяемые уплотненные периклазовые огнеупоры марок П-91 и П-90 при высокой прочности характеризуются фактическим уровнем открытой пористости 18–20 %. В процессе обжига серийных периклазовых огнеупоров формируется достаточно плотная структура, характеризующаяся определенным уровнем теплопроводности ~ 3,7 Вт/(м·К). Разработчиками Группы было выбрано направление усовершенствования состава периклазовых огнеупоров для уменьшения их теплопроводности. Это достигалось введением различных выгорающих и порообразующих добавок в комбинации с традиционными периклазовыми наполнителями. Среднестатистические показатели разработанных огнеупоров: предел прочности при сжатии 35–45 МПа, открытая пористость ~27 %, кажущаяся плотность ~2,50 г/см³, температура начала размягчения под нагрузкой (по ГОСТ 4070–2014) 1500 °С, массовая доля MgO ~ 92 %.

Особенная поровая структура полученных среднеплотных периклазовых огнеупоров характеризуется увеличенной долей открытых пор различного типа — до 25 % по сравнению с серийными изделиями, в которых она не превышает 15 %. Теплопроводность опытных изделий, изготовленных по различным вариантам, составляет 2,40–3,0 Вт/(м·К), в то время как у серийных

огнеупоров марки П-91 этот показатель составляет 3,9 Вт/(м·К). В связи с повышенной пористостью полученных огнеупоров дополнительно определена классификационная температура — выше 1650 °С. Согласно ГОСТ Р 52803–2007 это максимальная температура, при которой остаточное изменение размеров образца изделия после изотермической выдержки в течение 5 ч не превышает 2 %. Данный показатель позволяет косвенно оценить возможный температурный интервал, в котором линейные изменения размеров при эксплуатации огнеупора минимальны. Проведен расчет температуропроводности среднеплотного периклазового огнеупора разработанного состава по сравнению с традиционными периклазовыми изделиями марки П-91 по формуле $a = \lambda / (\rho_{\text{каж}} \cdot c)$, где λ — теплопроводность материала, Вт/(м·К); $\rho_{\text{каж}}$ — кажущаяся плотность образца, г/см³; c — теплоемкость, Дж/(кг·К).

Температуропроводность новых огнеупоров ~ 0,9 (при 1,15 м²/с для серийных изделий марки П-91). Проведенные определения и расчеты подтверждают возможность для потребителя уменьшения энергозатрат на проведение процессов в тепловом агрегате за счет снижения тепловых потерь через футеровку, выполненную огнеупорами усовершенствованного состава. Дополнительным преимуществом применения разработанных огнеупоров является снижение массы огнеупора и, соответственно, 1 м³ футеровки примерно на 10 %, что позволяет уменьшить удельные затраты на 1 т выплавленной стали. Огнеупор был разработан на Саткинской производственной площадке Группы по ресурсосберегающей технологии. Периклазовым огнеупорам с новыми техническими свойствами присвоена проектная марка ГМПс-91.

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕРИКЛАЗОИЗВЕСТКОВЫХ МАСС ДЛЯ НАБИВКИ ПОДИНЫ И РЕМОНТА ОТКОСОВ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

✉

E-mail: emanuylova@magnezit.com

© М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, Е. В. Мануйлова ✉, Е. С. Могильникова
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

В последнее время к массам, предназначенным для набивки подины и ремонта откосов современных электродуговых печей, предъявляются все более жесткие требования. В условиях постоянно нарастающей конкуренции существует потребность в улучшении служебных характеристик этих масс. В Группе «Магнезит» проведены

мероприятия, направленные на оптимизацию физико-химических характеристик и улучшение эксплуатационных свойств периклазоизвестковой массы. Мероприятия проводились в следующих направлениях:

1. Оптимизация гранулометрического состава массы (в пределах соответствия техническим требованиям)

для повышения плотности упаковки при набивке подины и, следовательно, для улучшения эксплуатационных свойств, а также повышение транспортабельности массы по приемным бункерам у потребителя и снижение пыления в процессе набивки.

2. Оптимизация химического состава массы для повышения содержания CaO на 2–3 % (в пределах соответствия техническим требованиям). Это способствует повышению противодействия инфильтрации шлака и сводит к минимуму его коррозионное воздействие благодаря образованию двухкальциевого силиката. Кроме того, увеличение содержания CaO повышает соотношение CaO/SiO₂, что способствует интенсивному образованию трехкальциевого силиката при высоких температурах, который стабилизирует двухкальциевый силикат и предотвращает его распад при охлаждении печи. Таким образом, использование массы с повышенным содержанием CaO эффективно как при высоких температурах, так и при охлаждении печи.

3. Использование новой комплексной добавки для улучшения набивной способности массы и нивелирования возможной гидратационной активности в связи с высоким содержанием CaO.

Все мероприятия в совокупности позволяют сократить время монтажа подины, увеличить срок службы массы и свести к минимуму промежуточные ремонты, тем самым снижая затраты массы на 1 т выплавляемой стали.

Показатели	Для набивки подины	Для ремонта откосов
Массовая доля, %:		
MgO, не менее	65,0	68,0
SiO ₂ , не более	1,6	1,8
Fe ₂ O ₃	4,0–7,0	3,3–6,0
CaO, не более	23,0	–
CaO	–	14,0–23,0
Δm _{прк} с учетом массовой доли органических добавок, % не более	6,0	6,0
Зерновой состав, %:		
<8 мм, не менее	100	100
<0,1 мм, не более	26	22

Усовершенствованные периклазоизвестковые массы типа Мартенит имеют стабильные физико-химические и эксплуатационные характеристики. Характеристика масс для набивки подины и ремонта откосов электропечей приведена в таблице.

Периклазоизвестковая масса типа Мартенит успешно прошла испытания при набивке и эксплуатации электропечей на Магнитогорском металлургическом комбинате. Стойкость подины из массы Мартенит теперь сопоставима со стойкостью подины на основе масс конкурентов. Проведенные испытания позволили показать технологичность и экономическую эффективность использования периклазоизвестковых масс усовершенствованных составов.

ПЕРИКЛАЗОВЫЙ ОГНЕУПОР С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ТЕРМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА РАБОЧЕЙ СРЕДЫ

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ



E-mail: mturchin@magnezit.com

© М. Ю. Турчин (✉), М. А. Ерошин, О. Н. Пицик, Д. А. Найман
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Модифицирование условий проведения металлургических процессов обуславливает изменение газовой среды и приводит к формированию шлаков более сложного химического состава с изменяющейся основностью. При проведении термических циклических процессов для футеровки металлургических агрегатов требуются высокотермостойкие огнеупоры, инертные к перемене газовой среды, обладающие химической устойчивостью к высокоагрессивным компонентам расплава. Известно, что для повышения термостойкости периклазовых огнеупоров традиционно используются такие «пластификаторы», как хромшпинелид и алюмомагнезиальная шпинель. Недостатком использования добавки хромшпинелида в составе периклазовых огнеупоров, предназначенных для службы в изменяющейся газовой среде, является присутствие в них элементов, обладающих переменной валентностью (Cr, Fe). В процессе эксплуатации они меняют валентность, что сопровождается объемным ростом, приводящим к разрыхлению структуры огнеупоров. В свою очередь, ограничивающим фактором применения алюмомагнезиальной шпинели в составе огнеупоров, эксплуатирующихся в контакте с металлургическими расплавами, является ее более низкая коррозионная устойчивость по сравнению с хромшпинелидом.

В ходе разработки технологии подобран состав периклазового огнеупора, в котором в качестве пластификатора выступает высокотемпературный компонент определенной модификации. В качестве основного наполнителя применяется периклаз высокой чистоты из группы материалов Русский магнезит®. Структура огнеупора, модифицированная специальной легирующей добавкой, обеспечивает инертность к воздействию изменений газовой среды и характеризуется высокой термической и химической устойчивостью ввиду невосприимчивости к шлакам переменного состава. Характеристика разработанных огнеупоров приведена ниже:

Предел прочности при сжатии, МПа.....	87
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,16
Открытая пористость, %.....	14,0
Температура начала размягчения (ГОСТ 4070–2014), °С.....	>1700
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены.....	21
Массовая доля, %:	
MgO.....	90,8
Al ₂ O ₃	0,38
SiO ₂	0,56
CaO.....	1,58
Fe ₂ O ₃	0,65

Для определения устойчивости разработанного огнеупора к воздействию переменной газовой среды проведен

повторный обжиг готовых изделий в восстановительной атмосфере. По результатам петрографических исследований образцов зафиксировано, что в микроструктуре огнеупоров наблюдаются лишь незначительные изменения, связанные с дополнительными процессами спекания: несколько укрупняются частицы периклаза в матрице,

увеличивается количество связей прямого типа. В настоящее время проводятся комплексные исследования разработанных огнеупоров к воздействию различных высокоагрессивных металлургических шлаков, в том числе ферросплавного производства, когда при ведении процесса наблюдается смена газового состава среды.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: epospelova@magnezit.com

МАССЫ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ РАБОЧЕГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ ТОРКРЕТИРОВАНИЕМ

© М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, Е. И. Поспелова (✉)
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Группа «Магнезит» является лидером в России по производству торкрет-масс для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей, постоянно осуществляет мониторинг службы торкрет-масс у металлургов. За последнее время удалось выявить на ряде предприятий периодически возникающие проблемы: неудовлетворительную адгезию с арматурной поверхностью, имеющей низкую температуру; резкий специфический запах при нанесении или сушке промежуточного ковша; сложности с удалением отработавшего торкрет-покрытия после разливки.

В настоящее время Группа «Магнезит», объединив огромный опыт в технологии изготовления торкрет-масс, научно-техническую, сырьевую базы и

применяя новые методики контроля приобретаемых сырьевых компонентов и готовой продукции, проводит большую работу, направленную на устранение причин, способствующих возникновению перечисленных проблем, и стабилизацию служебных свойств торкрет-масс. Полная замена связующих, волокнистых компонентов торкрет-масс, изменение технологии изготовления — все это позволило получить принципиально новые торкрет-массы стабильного качества. Потребителям, у которых возникали проблемы, предложено проводить совместную работу по испытанию торкрет-масс доработанного качества с привлечением специалистов инженерингового центра Группы «Магнезит».

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: epospelova@magnezit.com

МАССЫ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ ГОРЯЧЕГО РЕМОНТА ФУТЕРОВКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

© М. Ю. Турчин, М. А. Ерошин, Е. И. Поспелова (✉), Л. А. Валева
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Стремление металлургов к увеличению продолжительности работы металлургических агрегатов обязывает огнеупорщиков создавать огнеупорную продукцию, способную увеличить стойкость футеровки металлургического агрегата. Известно, что продлить этот срок помогает неформованная огнеупорная продукция.

ООО «Группа Магнезит» в настоящее время создает и испытывает новые составы масс для горячего ремонта футеровки вакууматоров, конвертеров, стале-

разливочных ковшей, дуговых сталеплавильных печей методом торкретирования. Массы характеризуются отличной адгезией к поверхности футеровки с температурой от 400 °С, стойкостью до 10 плавов. Они отличаются от торкрет-масс предыдущего поколения содержанием периклазовых порошков высокого качества, производство которых освоено на Саткинской площадке Группы «Магнезит». Ряд работ идет совместно с компанией INTOCAST, Германия.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: mturchin@magnezit.com

ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРИКЛАЗОГЕРЦИНИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ НА САТКИНСКОЙ ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПЛОЩАДКЕ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ»

© М. Ю. Турчин¹ (✉), В. А. Устинов², О. Н. Пицик¹, Е. А. Киселева¹

¹ ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

² ООО «Группа Магнезит», Москва, Россия

В настоящее время за рубежом для футеровки вращающихся печей обжига цементного клинкера активно применяют периклазошпинельные огнеупоры, изготовленные с применением герцинита $FeAl_2O_4$ — железистой шпинели. Периклазогерцинитовые огнеупоры хорошо набирают обмазку, характеризуются при этом высокой структурной гибкостью и способны хорошо противосто-

ять термомеханическим напряжениям при эксплуатации. Некоторые российские предприятия цементной отрасли (Серебрянский цементный завод, «Петербург-цемент») также используют периклазогерцинитовые огнеупоры, предлагаемые западными производителями. Известны герцинитсодержащие огнеупоры фирмы RHf: для переходных зон¹ и зоны спекания — серия

ANKRAL Z на основе герцининовой шпинели, для высоконагруженных и переходных зон — серия ANKRAL Q на основе гибридной шпинели.

В качестве альтернативы импортным огнеупорам для футеровки ответственных зон цементных печей на Саткинской площадке Группы «Магнезит» осваивается технология получения герцинита и огнеупоров с его применением, изготавливаемых на основе периклазовых клинкеров собственного производства различной чистоты. Технология получения герцининовой шпинели разработана на основании проведенных физико-химических исследований различных сырьевых компонентов и серии опытных плавов. В условиях Саткинской производственной площадки получена железистая шпинель в промышленных объемах, минерально-фазовый состав которой представлен основной фазой герцинита $FeAl_2O_4$ и примесью натриевого алюмосиликата. Освоенное промышленное производство плавленной герцининовой шпинели обусловило предпосылки массового освоения технологии разработанных с ее применением инновационных видов продукции — периклазогерцининовых огнеупоров марки ПГЦ-86 и периклазоплеонастовых марки ППЦ-80. Огнеупоры изготавливают на основе собственных плотноспеченных клинкеров различной чистоты, они характеризуются следующими показателями свойств (см. таблицу).

По данным проведенных исследований разработанные огнеупоры отличаются плотной и термостойкой структурой, способной уверенно противостоять термомеханическим напряжениям при эксплуатации. Тест на клинкероустойчивость разработанных огнеупоров в сопоставлении с выбранным рядом периклазошпинельных изделий показал низкую степень их коррозионного

Показатели	ПГЦ-86	ППЦ-80
Предел прочности при сжатии, МПа	~64	~ 55
Открытая пористость, %	~15,5	~15,2
Термостойкость (1300 °С – вода), теплосмены	23	25
Температура начала размягчения (по ГОСТ 4070–2014), °С	1650	1620
Газопроницаемость, мкм ²	0,291	0,294
Коэффициент эластичности, %	0,471	0,919

износа — с наименьшей глубиной и площадью пропитки компонентами клинкера, что сопоставимо с широко зарекомендовавшими себя высококачественными марками продукции (ряда ПШПЦ-86). Тест проводили динамическим методом в лабораторной вращающейся печи при максимальной температуре при 1650 °С; в качестве реагента использовался шлам с предприятия «Петербургцемент». Промышленное производство герцинитсодержащих огнеупоров в условиях Саткинской производственной площадки осваивается с 2015 г. Выпущены первые промышленные партии периклазогерцининовых изделий марки ППЦ-80. Полноценные ресурсные испытания огнеупоров в объеме промышленной партии (63 т) проводятся с июня 2017 г. в условиях ОАО «Горнозаводскцемент». Огнеупоры установлены в футеровку зоны спекания вращающейся печи от 14 по 21 м и в настоящее время находятся в эксплуатации более 9 мес. Группа «Магнезит» готова производить новые огнеупоры на основе клинкеров и железистой шпинели собственного производства, обеспечивающие высокую эластичность и химическую стойкость при эксплуатации в футеровке ответственных зон вращающихся печей для обжига цементного клинкера.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЙ ОГНЕУПОР С ПОВЫШЕННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ТРЕЩИНООБРАЗОВАНИЮ

(✉)

E-mail: tyarushina@magnezit.com

© К. т. н. Т. В. Ярушина (✉), М. А. Ерошин, М. Ю. Турчин, А. П. Лаптев
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Согласно статистике, около 30 % сталеразливочных ковшей выводят из эксплуатации при достаточно высокой остаточной толщине футеровки из-за вертикального растрескивания и сколов рабочего слоя. Растрескивание и скалывание футеровки происходят из-за возникновения напряжений первого рода при циклических температурных перепадах, а также термических напряжениях второго рода, обусловленных формированием новых фаз, образующихся при фильтрации шлака в футеровку. Интенсивность трещинообразования первой группы определяется в первую очередь термостойкостью огнеупоров, зависящей от многих характеристик материалов: теплопроводности, ТКЛР, модуля упругости, скорости изменения температуры, размеров изделия и др. Глубина инфильтрации шлака зависит от структурных характеристик огнеупора, а также показателей его коррозионной устойчивости.

Чем выше содержание периклаза в огнеупоре, тем выше коррозионная стойкость, но и велика вероят-

ность растрескивания футеровки из-за высокого ТКЛР. Чем выше содержание углерода, тем ниже ТКЛР, но и выше потери тепла излучением с поверхности сталеплавильных агрегатов из-за высокой теплопроводности огнеупоров, что приводит к снижению температуры расплавленной стали и деформации корпуса сталеплавильных агрегатов. Энергия расходуется нерационально, процесс рафинирования и разлива стали нарушается.

Для решения проблемы трещинообразования в сталеразливочных ковшах в Группе «Магнезит» разработан модифицированный устойчивый к коррозии периклазоуглеродистый огнеупор с низким ТКЛР в диапазоне 20–1500 °С и с пониженной теплопроводностью. Введение в шихту периклазоуглеродистого огнеупора с содержанием углерода 10 % добавки плотноспеченного периклазового клинкера собственного производства на Саткинской производственной площадке позволило снизить теплопроводность огнеупора при 950 °С на

13,4 %. Его ТКЛР при 1500 °С составил $10,79 \text{ л/К}\cdot 10^{-6}$ и практически не изменился по сравнению с базовым огнеупором без добавки клинкера ($10,52 \text{ л/К}\cdot 10^{-6}$). Увеличилась прочность при изгибе в диапазоне 600–1400 °С. Отмечено положительное влияние клинкера на физико-

технические свойства огнеупора после коксования при 1000 °С: увеличилась кажущаяся плотность и прочность при сжатии, снизилась открытая пористость. Изделия прошли апробацию в службе, наличия трещин на поверхности футеровки не зафиксировано.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: tyarushina@magnezit.com

НОВЫЕ ШПИНЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ПАО «КОМБИНАТ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРЕЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

© К. т. н. **Т. В. Ярушина** (✉), **А. А. Платонов**, **А. О. Мигашкин**, **М. А. Ерошин**
ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Общепринятым и надежным футеровочным материалом для сталеразливочных ковшей являются периклазоуглеродистые изделия с высокой огнеупорностью и отличной устойчивостью к коррозии основным шлаком. В последние годы в связи с ростом спроса на высококачественную сталь все более необходимым становится сведение к минимуму поглощения металлом углерода из футеровки. Чем выше содержание периклаза, тем выше коррозионная стойкость, но и выше ТКЛР. Высокий ТКЛР огнеупоров ограничивает срок службы футеровки при довольно большой ее остаточной толщине из-за вертикального растрескивания при термоциклировании, особенно в условиях недостаточно высокой интенсивности процесса разлива. Существует оптимальное соотношение периклаза : углерод для определенных условий эксплуатации сталеразливочного ковша и его формы. Эффективным приемом снижения ТКЛР является введение в состав периклазоуглеродистых изделий корунда, так как в процессе службы футеровки сталеразливочного ковша в результате реакции с периклазом он преобразуется в алюмомагнезиальную шпинель, что сопровождается необратимым расширением огнеупора.

Продуктовая линейка шпинелеобразующих углеродсодержащих огнеупоров комбината «Магнезит» включает до 15 их разновидностей и охватывает диапазон по содержанию Al_2O_3 от 12 до 80 %. В 2017 г. она дополнилась еще одной маркой — периклазоалюмоуглеродистыми изделиями ПАУ 85-7-К с по-

ниженным до 5 % содержанием Al_2O_3 . Вещественный состав огнеупоров был разработан для двух конкретных потребителей с учетом условий эксплуатации и состава шлака (отношения CaO/SiO_2 , присутствия добавки CaF_2 и др.). На обоих металлургических предприятиях сталеразливочные ковши отслужили по 100 плавов, при этом остаточная толщина футеровки составила около 54 % от первоначальной. При микроскопическом исследовании в образцах огнеупоров после службы обезуглероженной зоны не обнаружено. В рабочей зоне в результате взаимодействия с периклазовой составляющей произошли полное перерождение зерен корунда и их перекристаллизация в алюмомагнезиальную шпинель. Наблюдалось уплотнение горячей (рабочей) поверхности футеровки, закрытие швов и снижение открытой пористости структуры. На рабочей поверхности огнеупоров в результате химической реакции между шлаком и алюмомагнезиальной шпинелью образовался защитный слой из комбинации фаз с высокой и средней температурой плавления, предохраняющий огнеупорный материал от износа.

Испытания в службе на двух металлургических предприятиях показали, что периклазоалюмоуглеродистые изделия ПАУ 85-7-К более предпочтительны перед периклазоуглеродистыми для использования в стенах сталеразливочных ковшей из-за их более высокой термостойкости и, соответственно, малой склонности к растрескиванию.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ
ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: davidovtrans@mail.ru

ПНЕВОТРАНСПОРТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ КОНТЕЙНЕРОВ

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), д. т. н. **Н. Г. Валиев**, к. т. н. **В. М. Таугер**,
к. т. н. **Ю. М. Казаков**, к. т. н. **Е. Б. Волков**

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

В конструкции известного трубопроводного пневмотранспорта имеются как капсулы, так и контейнеры цилиндрической формы. Для упрощения в изготовлении и обслуживании контейнера, его возможности вписываться в крутые повороты трассы и уменьшения энергетических затрат на перемещение при снижении его весовых

параметров предлагается контейнерный пневмотранспорт с шаровыми контейнерами.

Отходы различных видов, образующиеся как в процессе производства, так и на различных стадиях их переработки, загрязняют окружающую среду и вместе с тем представляют собой ценное минеральное сырье, которое

может быть использовано, в частности, для изготовления строительных материалов. Процесс утилизации отходов связан с их перемещением различными транспортными системами, и в их числе системами контейнерного пневмотранспорта. Как известно, жидкие агрессивные отходы часто просто сливаются в открытые водоемы, поскольку их радиоактивность считается безопасной для окружающей среды. Из всех видов агрессивных отходов жидкие наиболее распространены, поскольку в растворы переводят как конструкционные материалы (нержавеющие стали, циркониевые оболочки ТВЭЛов и т. п.), так и технологические элементы (соли щелочных материалов и т. д.). Предлагаемый трубопроводный транспорт можно использовать для доставки и закладки в складские выработки агрессивных отходов с последующим их извлечением и использованием для конкретных целей. Для

подземных складских выработок спуск шарового контейнера можно осуществить без энергозатрат с использованием наклонного желоба.

Для данного случая можно найти линейное ускорение центра массы контейнера шаровидной формы, скатывающегося без скольжения по наклонному участку трассы. Качение шара приводит к переходу его потенциальной энергии в кинетическую. Выполнение корпуса контейнера сферической формы позволяет сократить расход сжатого воздуха за счет его качения на наклонных участках трассы. Спуск контейнера по вертикальному участку трассы может быть осуществлен также под действием собственного веса. Для расчета производительности контейнерного пневмотранспорта необходимо решить задачу об изменении скорости контейнера в период «падения» внутри трубопровода.

ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УКРЫВНЫХ УСТРОЙСТВ В СТРОЙИНДУСТРИИ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), д. э. н. **А. Н. Сёмин, Н. С. Иванова**

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

Предложено приводное подвижное в вертикальной плоскости укрывное устройство при производстве керамических изделий, пропарочных камер для интенсификации твердения бетона и при рекультивации нарушенных земель глинистых сырьевых материалов стройиндустрии. Дано описание конструктивных особенностей и работы нового приводного укрывного устройства. Даны расчетные зависимости определения прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве, момента на валу барабана, создаваемого приводом.

Толщина пленочного элемента должна приниматься не менее 0,2 мм. Длина смотанной в рулон пленки обычно кратна 50: 50, 100, 150 или 200 м. Прочность вычисляют по формулам (ГОСТ 14236). Для получения качественной смотки и намотки необходимо, чтобы было постоянное натяжение пленки при постоянной линейной скорости. При сматывании пленки в рулоны она по всей длине испытывает напряжения изгиба, близкие к пределу текучести.

В зависимости от назначения и исходной композиции пленку выпускают марки Т — для изготовления изделий технического назначения, строительства временных сооружений, защитных укрытий, упаковки и комбинированных пленок. Максимальная ширина пленки всех марок 6000 мм. Строительная пленка обладает повышенной прочностью, что обеспечивает ей высокую стойкость к механическому воздействию. Она выдерживает большие нагрузки, при этом не деформируется и не рвется. Такое свойство позволяет применять ее при работе с фундаментом и фасадом. Пленка, применяемая в строительстве, обладает повышенным коэффициентом герметичности, не пропускает влагу и воду,

надежно защищает от любых негативных воздействий. Швы пленки можно запаять между собой, что даст им полную герметичность.

Увеличение коэффициента трения гибких связей по шкивам приводного подвижного в вертикальной плоскости укрывного устройства достигается футерованием поверхности приводных шкивов материалами с улучшенными фрикционными свойствами. В сухой атмосфере коэффициент трения шкивов с точеной поверхностью равен 0,25, футерованных резиной 0,4. При влажной атмосфере эти значения составляют соответственно 0,15 и 0,2. Повышение тяговой способности приводных барабанов достигается установкой отклоняющих барабанов, позволяющих для однобарабанного привода получить 240°. При передаче значительных тяговых усилий используют двухбарабанную схему привода, в соответствии с которой два барабана последовательно огибаются лентой. Угол обхвата для такого привода принимают равным сумме углов обхвата обоих барабанов, его величина может достигать 440°.

Таким образом, предложено приводное подвижное в вертикальной плоскости укрывное устройство, которое можно использовать при производстве керамических изделий, пропарочных камер для интенсификации твердения бетона и при рекультивации нарушенных земель глинистых сырьевых материалов стройиндустрии. Описаны конструктивные особенности и работа нового приводного укрывного устройства. Даны расчетные зависимости для определения толщины пленочного элемента, прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве. Представлены физико-механические и электрические показатели полиэтиленовой пленки, используемой в стройиндустрии.

Совершенствование технологии подготовки исходного многокомпонентного сырья, обеспечение соответствия его дисперсного состава, физико-механических и химических свойств требованиям нормативных документов является актуальной задачей, определяющей качество строительных материалов.

Проведенный комплексный анализ применяемых в индустрии строительных материалов технологий классификации исходного материала с использованием действующих сепараторов показал их низкую эффективность из-за недостаточного управления процессом витания частиц компонентов исходного сырья воздушным потоком. Механизм разделения и классификации исходного сырья без учета аэрационной классификации подробно описан в научной литературе. Аэрационная классификация — процесс взаимодействия частиц многокомпонентного материала с воздушным потоком, формирующим их движение и, как результат, разделение на фракции по физико-механическим свойствам. Исследование аэродинамики движения двухфазной среды в последние годы позволило повысить качество классификации за счет использования влияния «парусности» частиц компонентов на величину действующих на них аэродинамических сил, зависящих от физико-механических свойств материалов и воздушного потока. При этом в большинстве работ по данному направлению исследовано влияние на аэрационную классификацию только кинетической энергии поступательного движения воздушного потока, величины и направления аэродинамических сил. Однако на процесс аэрационного взаимодействия воздушного потока и частиц компонентов материала существенно влияет механизм перехода кинетической энергии воздушного потока в потенциальную энергию за счет управляемого вихреобразования, т. е. формирования устойчивой вихревой дорожки Кармана.

Проведенные авторами экспериментальные и теоретические исследования послужили основой для повышения эффективности классификации исходного многокомпонентного сырья на базе предложенного метода «присоединенного» потока завихренного воздуха. Искусственно создаваемая вихревая дорожка Кармана позволяет управлять процессом витания частиц многокомпонентного материала, обеспечивая тем самым требуемый дисперсный физико-механический состав компонентов и, как результат, повышая качество готовых изделий.

Запатентованное устройство для подачи циркуляционного воздушного потока в зону аэрации сепаратора, снабженное специальной вихревой камерой, формирует устойчивую вихревую систему — вихревую дорожку Кармана, на которую действуют циркуляционные силы, величина и направление которых определя-

ются в соответствии с теорией Н. Е. Жуковского. Регулирование силового взаимодействия присоединенной вихревой системы и частиц компонентов материала позволяет управлять их траекториями и, как результат, целенаправленно влиять на эффективность классификации. Установлено, что для обеспечения устойчивости вихревой дорожки Кармана, т. е. формирования системы присоединения вихрей в зоне классификации сепаратора, необходимо соблюдение равенства поступательной скорости воздушного потока и скорости движения вихрей. С учетом теории вихревой дорожки Кармана для достижения этого условия необходимо, чтобы высота слоя h_3 закрученного потока на выходе из устройства для его подачи была не более 10 % диаметра d_k его вихревой камеры, т. е. $h_3 \leq 0,1d_k$. При этом оптимальная ширина воздушного потока, направляемого в зону классификации сепаратора, в зависимости от компоновки устройства его подачи определяется количеством и расположением его выходных каналов.

Предложен критерий аэрационного горизонтального витания частиц компонентов материала, характеризующий динамическое подобие инерционности сепарации, в зависимости от их физико-механических свойств и параметров вихревой дорожки Кармана. Критерий позволяет оценить эффективность разделения частиц компонентов материала для определения оптимальных параметров воздушного потока, энергетическую интенсивность и размер присоединенных вихрей при заданных физико-механических свойствах материала для повышения конкурентоспособности технологии производства строительных материалов.

Построена математическая модель аэрационной классификации с учетом циркуляционных сил Н. Е. Жуковского, обусловленных действиями вихревой дорожки Кармана с использованием критерия аэрационного горизонтального витания, позволяющая проводить расчет геометрических параметров зоны аэрации сепаратора, положения и размеров приемных бункеров по интервалам дисперсного состава. Построен функционал, позволяющий определять оптимальное значение параметров вихревой дорожки Кармана, т. е. управляющего потока, обеспечивающих максимальный интервал характеристик инерционного горизонтального витания частиц материала. Использование полученных алгоритмов обеспечивает наибольшую эффективность разделения частиц компонентов, требуемый дисперсный состав при заданном диапазоне физико-механических параметров исходного материала.

Уравнение для циркуляционной силы Н. Е. Жуковского, характеризующее влияние критерия аэрационного горизонтального влияния частиц с учетом предложенной математической модели, получено в виде $F = \pm 1,2510^{-5} \rho_a K d_k^3 h_1^{-1} (V_{xi} + U)_U$, где K , h_1 — конфузорность

и высота входного канала устройства для подачи закрученного потока; V_{xi} — горизонтальная скорость i -й частицы компонента; U — поступательная скорость воздушного потока в зоне аэрации; ρ_a — плотность воздуха. Из анализа этого уравнения видно, что процессом аэрационной классификации можно управлять за счет целенаправленного изменения интенсивности вихревой дорожки Кармана путем регулирования конфузурности устройства для подачи воздушного потока, существенно повышая тем самым эффективность классификации в зависимости от требуемого дисперсного состава ком-

понентов исходного сырья, определяющего качество готовой продукции.

Экспериментально и теоретически доказана высокая конкурентоспособность технологии классификации многокомпонентных материалов, основанной на использовании эффекта горизонтального витания частиц под действием вихревой дорожки Кармана. Вихревая аэрация позволяет на 16 % уменьшить доверительный интервал дисперсного состава частиц компонентов исходного сырья, способствуя достижению стабильности показателей назначения и качества готовой продукции.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ФОСФАТНЫЙ ЖАРСТОЙКИЙ КЛЕЙ И ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

(✉)

E-mail: uralniist@mail.ru

© К. т. н. В. А. Абызов (✉), Н. Е. Посаднова

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

В настоящее время значительная часть футеровки различных тепловых агрегатов выполняется из традиционных штучных огнеупоров. Для заполнения швов, являющихся наиболее уязвимым местом огнеупорной кладки, обычно используют мертели, твердеющие за счет спекания при высоких температурах. Замена мертеля на жаростойкие клеи на основе фосфатных связок обеспечивает повышенную стойкость футеровки, так как клеи характеризуются хорошей адгезией к штучному огнеупору, высокой термостойкостью и твердением при невысоких температурах (250–300 °С). Кроме того, фосфатные клеи обеспечивают выполнение швов минимальной толщины и высокой плотности, так как твердение сопровождается расширением.

Для приготовления огнеупорных фосфатных клеев и растворов применяют дисперсные наполнители, такие как шамот, технический глинозем, корунд, оксид титана и их смеси. Их замена на дисперсные промышленные отходы алюмосиликатного и глиноземистого состава является одним из рациональных путей снижения себестоимости данных материалов. В качестве наполнителей использовали отработанный алюмохромовый катализатор нефтехимического производства с удельной поверхностью частиц 4000–4500 см²/г и содержанием Al₂O₃ 70–76 %, а также алюмосиликатные отходы — пыль с фильтров шамотного производства с содержанием Al₂O₃ 30–32 %. Отходы шамотного производства дисперсны (удельная поверхность >2000 см²/г), не требуют помола и содержат продукты низкотемпературного обжига огнеупорной глины, обладающие высокой активностью по

отношению к ортофосфорной кислоте. Сроки хранения разработанного клея в жидком состоянии 60–90 сут без существенного изменения вязкости, тогда как обычно клеи готовятся непосредственно на месте применения и сохраняют текучесть в течение 12–48 ч.

Установлено, что предел прочности клея при сдвиге (по шамоту) после сушки 2–3,5 МПа, после нагрева до 1600 °С от 3,5 до 6 МПа в зависимости от состава. Состав цементного камня представлен преимущественно высокоогнеупорными соединениями — α -Al₂O₃, муллитом, AlPO₄ кристобалитового и тридимитового типов. Огнеупорность фосфатного клея в зависимости от содержания отходов шамотного производства 1650–1700 °С.

С использованием разработанного клея в качестве вяжущей композиции и шамотного заполнителя фракции мельче 1 мм был получен жаростойкий фосфатный газобетон со средней плотностью 400–600 кг/м³, пределом прочности при сжатии 1,0–2,5 МПа. Температура применения ячеистого бетона 1300–1400 °С. Использование заполнителя фракции мельче 3 мм позволяет получить поризованный бетон, отличающийся повышенной прочностью — до 3,5–4,0 МПа при плотности 800–900 кг/м³. На корундовом заполнителе получен ячеистый бетон с температурой применения 1500–1600 °С.

В настоящее время ведутся работы по расширению номенклатуры наполнителей, совершенствованию огнеупорных клеев и расширению областей их применения. Промышленное производство разработанных материалов осуществляется на предприятии «Уралбоксит».

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИОГНЕУПОРНЫЕ ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ
АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ(✉)
E-mail: uralniist@mail.ru© К. Т. н. В. А. Абызов (✉), Д. А. Речкалов, С. Н. Черногорлов
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

В отечественной и зарубежной практике глиноземистые и высокоглиноземистые цементы — наиболее широко используемые вяжущие в производстве жаростойких и огнеупорных бетонов. Сырьем для получения этих вяжущих являются дорогостоящие бокситы и глинозем, процесс получения цементов отличается большой энергоемкостью. В связи с этим вопросы расширения номенклатуры сырьевых материалов для производства глиноземистых цементов весьма актуальны.

Доступным и относительно недорогим сырьем являются высокоглиноземистые и глиноземистые шлаки алюминотермического процесса, богатые глиноземом. Для технологии вяжущих перспективны разновидности шлаков, отличающиеся повышенным содержанием СаО, обеспечивающим формирование алюминатов кальция. Это шлак безуглеродистого феррохрома, который помимо алюмомагнезиальной шпинели содержит значительное количество алюминатов кальция (преобладают Са и $C_{12}A_7$), а также шлак ферротитана. Минеральный состав шлака представлен бонитом $Са_6$, шпинелью, перовскитом и $Са_2$.

Присутствие Са и $C_{12}A_7$ в шлаке феррохрома обеспечивает вяжущему на его основе быстрое твердение в раннем возрасте, однако инертная шпинель существенно ухудшает вяжущие свойства. В настоящее время предприятие «ЮжУралинструмент» осуществляет переработку этого шлака с частичным извлечением шпинели. Отсевы обогащения, в которых концентрируются Са и $C_{12}A_7$, после помола представляют собой вяжущее с пределом прочности при сжатии 15–25 МПа. Вяжущее отличается короткими сроками схватывания (начало схватывания 3–5 мин, конец 15–25 мин). Для нормализации сроков схватывания в вяжущее вводили добавки суперпластификаторов на основе эфиров поликарбоксилатов, таких как Melflux 1641F и Melflux 2641F. В результате были получены

цементы с нормальными сроками схватывания (начало не ранее 30 мин, конец 1,5–2 ч). Прочность цементного камня нормального твердения до 80 МПа в 3-сут возрасте и до 90 МПа в 7-сут.

В результате проведенных работ получено вяжущее с удельной поверхностью частиц 4200–4700 $см^2/г$, которое имеет нормальные сроки схватывания и предел прочности при сжатии (по ГОСТ 310.4) в 3-сут возрасте 30–35 МПа. К 7-сут возрасту прочность повышается до 40–45 МПа, к 28-сут рост прочности практически прекращается. Огнеупорность разработанных вяжущих в зависимости от степени извлечения шпинели составляет 1450–1540 °С.

В связи с тем что рост прочности полученных вяжущих в течение 3 сут незначителен из-за низкого содержания Са, целесообразно использовать шлаковое вяжущее как добавку к глиноземистому цементу. На основе цемента марки ГЦ 50 и разработанного вяжущего получены цементы, отличающиеся интенсивным твердением в течение 1 сут и пределом прочности при сжатии в марочном возрасте не менее 50 МПа. Введение добавки шлака ферротитана в глиноземистый цемент сопровождается снижением прочности, так как основные фазы шлака не обладают гидравлическими свойствами. Однако использование этой добавки в сочетании с суперпластификаторами Melflux 1641F и Melflux 2641F позволяет за счет водоредуцирования повысить предел прочности при сжатии в марочном возрасте до 40–50 МПа.

На основе полученных вяжущих разработаны жаростойкие бетоны на шамотных и корундовых заполнителях. Предел прочности при сжатии бетона на шамоте составляет 35 МПа, температура применения до 1300 °С. Использование корундового заполнителя позволило увеличить предел прочности при сжатии до 60 МПа при одновременном повышении температуры применения до 1400–1500 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИПОКРЫТИЕ СИСТЕМЫ HfB_2-SiC НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ
КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ(✉)
E-mail: nikbardin@mail.ru© Н. Г. Бардин (✉), д. т. н. И. А. Бубненко², д. т. н. Ю. И. Кошелев², А. В. Кузнецов²,
А. А. Швецов¹, д. т. н. Н. А. Макаров¹¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Москва, Россия² АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИ-графит», Москва, Россия

В последнее время все более актуальной является задача повышения температуры и времени эксплуатации углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) в кислородсодержащих средах. Частично она может быть решена нанесением на УУКМ покрытия из карбида крем-

ния, однако период эксплуатации подобного материала выше 1600 °С довольно ограничен, что во многом связано с механизмом окисления SiC в кислородсодержащей атмосфере и испарением SiO_2 , особенно в присутствии восстановителя, в данном случае углерода, при этих температурах.

Анализ наиболее заметных зарубежных и отечественных публикаций, посвященных разработке жаростойких покрытий на УУКМ, показывает, что наиболее перспективными материалами в качестве покрытий на УУКМ являются дибориды гафния и циркония. Многие авторы считают, что системы ZrB_2-SiC и HfB_2-SiC вполне можно использовать выше $2000\text{ }^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере. По их мнению, диффузия кислорода в глубь материала затруднена за счет образования оксидной пленки SiO_2 и присутствия диборида циркония или гафния. Наиболее важными характеристиками, влияющими на работоспособность покрытия такого класса при повышенных температурах в среде атмосферного воздуха, являются толщина покрытия, отсутствие дефектов, а также фазовый состав, способствующий образованию с повышением температуры на поверхности покрытия оксидной пленки низкой каталитичности, что значительно снизит температуру на поверхности детали при эксплуатации.

Цель данной работы — исследование особенностей получения на УУКМ покрытия системы HfB_2-SiC шликерно-обжиговым методом. Методика получения покрытия состояла в нанесении на поверхность подложки из 4D-УУКМ шликерной суспензии, в которой в качестве связующего использовали водный раствор высоковязкой полианионной целлюлозы, а дисперсной фазой служили порошки углерода и диборида гафния. После сушки шликерной суспензии образцы термообрабатывали в электровакуумной печи в парах кремния при разных температурах и выдержках. Выяснено, что к числу параметров, с помощью которых в данном спосо-

бе нанесения можно регулировать вышеперечисленные характеристики покрытия, относятся: количество наносимых слоев, содержание связующего в водном растворе (в нашем случае ПАЦ-ВВ-0), соотношение связующего и порошковой шихты, которую составляют порошки HfB_2 и C , и соотношение компонентов в исходной шликерной композиции (HfB_2 и C). От этих параметров зависят фазовый состав, толщина покрытия, а также вязкость исходной шликерной композиции и, соответственно, равномерность распределения компонентов в объеме покрытия. На фазовый состав покрытия значительно влияет также температурно-временной режим его получения.

По результатам проведенного исследования определены оптимальная вязкость шликерной суспензии для ее нанесения на поверхность подложки ($200\text{--}300\text{ мПа}\cdot\text{с}$ при содержании дисперсной фазы в шликере не более 40 мас. \% и концентрации полианионной целлюлозы $0,9\text{ мас. \%}$), оптимальное соотношение компонентов дисперсной фазы (60 об. \% HfB_2 , 40 об. \% C), дисперсность исходного порошка углерода для полного перехода C в SiC ($< 20\text{ мкм}$), количество слоев наносимого шликера (5 слоев) и оптимальный температурно-временной режим обработки в парах кремния (максимальная температура $1850\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки 20 мин). Такие условия обеспечивают формирование на поверхности силицированного УУКМ покрытия системы HfB_2-SiC с включениями Si толщиной $200\text{--}250\text{ мкм}$. Покрытие имеет наиболее высокую термохимическую стойкость за счет образования на поверхности оксидной пленки, содержащей $HfSiO_4$, HfO_2 и SiO_2 .

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: nikbardin@mail.ru

ФОРМИРОВАНИЕ SiC-ПОКРЫТИЯ НА УУКМ МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ

© Н. Г. Бардин¹ (✉), д. т. н. И. А. Бубненко², д. т. н. Ю. И. Кошелев², А. А. Швецов¹,
д. т. н. Н. А. Макаров¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Москва, Россия

² АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИ-графит», Москва, Россия

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) обладают рядом уникальных характеристик, что определяет их использование во многих областях применения. Однако УУКМ свойственна низкая стойкость к окислению при температурах выше $500\text{ }^\circ\text{C}$, обуславливающая непригодность этих композитов для эксплуатации в кислородсодержащей атмосфере при повышенных температурах. Поверхностное силицирование с целью формирования на поверхности УУКМ слоя SiC является одним из наиболее оптимальных путей решения данной проблемы.

SiC -покрытие на УУКМ в настоящей работе получали методом парофазного силицирования в электровакуумной печи. Применение этого способа на практике ограничено вследствие его малой изученности и нестабильности, тем не менее он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими: экологичностью, а также относительно дешевой по сравнению с химическим

осаждением из газовой фазы и пропиткой органическими кремнийсодержащими соединениями, отсутствием разрывов и наплывов кремния, как при жидкофазной пропитке и силицировании в засыпке Si .

Цель работы состояла в исследовании закономерностей парофазного силицирования УУКМ для получения SiC -покрытия на УУКМ. Поверхностное силицирование подложек УУКМ проводили в интервале $1700\text{--}1950\text{ }^\circ\text{C}$ для увеличения скорости испарения кремния и интенсификации процесса взаимодействия парообразного Si с поверхностью подложки. Процесс был ограничен временем от 3 до 40 мин , достаточным для образования слоя SiC толщиной $2\text{--}106\text{ мкм}$. Применение выдержки более 1 ч не было целесообразным, так как проводили силицирование только поверхности материала. После силицирования подложек УУКМ определяли толщину образовавшегося карбидного слоя обработкой на компьютере снимков поперечных

шлифов образцов с покрытием, полученных на оптическом микроскопе.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты. Во-первых, с повышением температуры происходит заметный рост толщины карбидного слоя, связанный, по-видимому, с увеличением интенсивности процесса взаимодействия кремния с поверхностью УУКМ и возрастанием скорости испарения Si. Во-вторых, зависимости толщины слоя SiC от выдержки при разных температурах силицирования характеризуются наличием двух участков (в отличие от ранее полученных аналогичных зависимостей). Первый из них представляет собой квадратичную параболу, а второй довольно четко описывается экспоненциальной функцией. Следует отметить, что на участках с высокой скоростью роста формирование SiC на поверхности УУКМ сопровождается образованием значительного количества дефектов в виде крупных кристаллов карбида (20–40 мкм), пор и трещин в покрытии.

Причины полученных закономерностей связаны, вероятно, с особенностями механизма образования SiC при парофазном силицировании. На первом этапе в момент

контакта поверхности УУКМ с Si, осажденным из пара, образуется слой карбида с размерами кристаллов 200–800 нм путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода из образовавшейся пленки расплава кремния микрогруппировок углерода, на которых и происходит зародышеобразование SiC. Образование и рост более крупных кристаллов SiC в течение первых 20 мин вызвано, предположительно, диффузией атомов углерода через слой первичного nano-SiC, что подтверждает наличие на кривых роста участка в виде параболы. На втором этапе рост монослоя SiC с разрушением карбид-кремниевого каркаса происходит из-за быстрой кристаллизации SiC как в пересыщенном расплаве Si на микрогруппировках, так и на границе раздела C/Si вследствие продолжающегося взаимодействия углерода и кремния. При этом в пересыщенном расплаве Si образуется карбид нестехиометрического состава. Одновременно с этими эффектами происходит рекристаллизация образовавшегося SiC. Значительное тепловыделение, сопутствующее протеканию вышеперечисленных процессов, и столкновение нескольких фронтов кристаллизации приводят, по-видимому, к появлению в покрытии трещин.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРНЫЙ БЕТОН ИЗ ФОРСТЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА КОВДОРСКОГО ГОКА

(✉)

E-mail:

belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

© К. т. н. **О. А. Белогурова** (✉), **М. А. Саварина**, **Т. В. Шарай**

ФГБУН «Институт химии и технологии редкоземельных элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

Цель работы — получить безобжиговый бетон на основе форстеритового концентрата из отходов обогащенного производства Ковдорского ГОКа. Связующие компоненты: магнезиальный цемент, затворенный раствором хлорида или сульфида магния, или магнийфосфатная связка плотностью 1,491–1,556 г/см³. Размеры зерен форстеритового концентрата находятся в узком диапазоне (<0,2 мм). Большая часть примесных минералов присутствует в сростках, келифитовых каймах, в промежутках между трещинами в зернах. В форстерите из апатито-форстерито-магнетитовых пород Ковдорского массива от 3 до 8 % фаялитового компонента.

Необходимо подобрать зерновой состав шихты для максимального заполнения объема, найти соотношение заполнителя и связующего для улучшения конструктивных свойств бетона и исследовать влияние добавок к шихте на физико-технические свойства получаемых материалов. Шихта для получения бетонов состояла из сырого или обожженного форстеритового концентрата различных фракций. Показатели плотности и прочности образцов из сырого форстеритового концентрата при воздушном твердении низкие для всех видов связок. При использовании брикета более высокими показателями плотности и прочности обладает бетон на магнийфосфатной связке. При твердении в нормальных условиях его плотность ρ 2020–2227 кг/м³ и предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ до 12,0 МПа.

Для фосфатных связок схемы превращений цементующей части неоднозначны, новообразования по

большей части аморфны и лишь при нагревании склонны к кристаллизации и взаимодействию с зернами наполнителя. Микроструктура подвергается значительным изменениям при термообработке. Сложность физико-химических процессов, обуславливающих твердение и структурообразование фосфатных материалов, а также недостаток систематизированных данных о зависимости их свойств от состава и технологических параметров изготовления требуют изучения и анализа новых экспериментальных данных.

Свойства бетонных композиций из брикета на основе форстеритового концентрата и фосфатной связки исследованы после термообработки при 450–1200 °С. Получены следующие показатели свойств бетона из шихты, содержащей 20 % фракции мельче 0,063 мм. При 450 °С ρ 2064 кг/м³, $\sigma_{сж}$ 15 МПа, уменьшение объема 2,5 %; в диапазоне 600–1000 °С ρ 1970–2010 кг/м³, $\sigma_{сж}$ 6–8 МПа, уменьшение объема 0,4–0,5 %; при 1100–1200 °С наблюдаются увеличение объема на 2–6 % и уменьшение ρ до 1890–1950 кг/м³, $\sigma_{сж}$ 8–9 МПа. Результаты рентгенографического анализа образцов показали, что первоначально происходит образование MgHPO₄·3H₂O, при 450 °С отмечено появление линий Mg₂P₄O₁₂, при 500–600 °С Mg₂P₂O₇; ортофосфат магния идентифицирован после 700 °С.

В дальнейшем исследовании будут получены зависимости свойств образцов от плотности магнийфосфатной связки, количества тонкой фракции обожженного форстеритового концентрата в шихте и некоторых добавок.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ✉
E-mail: av_bel@bk.ru,
sc@adelinfo.ru**ТОРЦЕВОЙ АЛМАЗНЫЙ ИНСТРУМЕНТ НА БАЗЕ «УМНЫХ» СЕГМЕНТОВ
ДЛЯ ОБРАБОТКИ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ**© Д. х. н. А. В. Беляков¹ ✉, С. И. Церман² ✉¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,
кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Москва, Россия² ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

Ряд операций, таких как фрезеровка, сверление, некоторые схемы шлифовки, предполагают использование для обработки детали торцевую режущую поверхность инструмента. Сравнение процессов резания при циркулярной и торцевой схемах обработки позволяет отметить их особенности. Так, при первой схеме режущие элементы периодически входят и покидают зону резания, обеспечивая при этом с помощью СОЖ интенсивный вынос продуктов резания с одновременным отводом тепла. При второй схеме такого интенсивного выноса не происходит, что может приводить к разогреванию области контакта инструмента с деталью и накоплению в ней шлама. В этих условиях применение так называемых «умных» сегментов, разработанных авторами в предыдущих исследованиях, приобретает особую актуальность, поскольку открывает возможности для адаптации инструмента к особенностям второй схемы. «Умные» сегменты построены по модульному принципу. Их структуру составляют три типа модулей: режущие модули содержат алмазные зерна, ими производится воздействие на деталь; несущие модули разделяют и удерживают режущие, а также функциональные модули, которые дозированно подают в зону резания частицы материалов, ускоряющих процесс резания. За счет повышенной «твердости» матрицы режущих модулей и их конструкции только они контактируют с обрабатываемым материалом. Несущие модули благодаря меньшей твердости и относительно быстрому износу по сравнению с режущими выведены из прямого контакта с обрабатываемым материалом. При

этом уменьшается контактная площадь, обеспечиваемая только режущими модулями, что приводит к увеличению контактного давления на них и созданию условий для самозатачивания инструмента.

Для механической обработки хрупких неметаллов торцевое воздействие чаще применяют на операциях шлифовки: грубая (калибровка), средняя, тонкая, лощение (для камня и бетона), а также фрезеровки. Сверление различными типами сверл также относят к торцевым операциям. Работоспособность сегментов модульной конструкции при торцевой обработке материалов сильно зависит от их конструктивных параметров и чувствительна к их изменению. В проведенных исследованиях наибольшее влияние на процесс оказывала доля контактной поверхности, определяемая режущими модулями, содержащими алмазные зерна. Именно площадь контактной поверхности определяет контактное давление в зоне резания. Далее следует соотношение износостойкости («твердости») алмазных (режущих) и безалмазных (несущих) модулей, которое должно обеспечивать образование углублений вокруг режущих модулей. Не меньшее значение имеет применение функциональных модулей, снижающих трение в зоне резания, способствующих дополнительному разрушению обрабатываемого материала, предотвращающих адгезию шлама к сегментам. Конструкция функциональных модулей также может различаться, что открывает широкие возможности для влияния на свойства алмазного инструмента при торцевом резании.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ✉
E-mail:
dina_hussien2002@yahoo.com**КАРБИДНО-НИТРИДНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**© Д. Х. А. Бесиса^{1,2} ✉, д. т. н. Э. М. М. Эвайс¹, Э. А. М. Шалаби³, А. Усенко⁴,
Я. М. З. Ахмед¹, к. т. н. Д. В. Кузнецов²¹ Центральный металлургический научно-исследовательский и проектный институт, отделение огнеупорных и керамических материалов, г. Каир, Египет² ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Москва, Россия³ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», кафедра металлургии цветных металлов, Москва, Россия⁴ ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», научно-образовательный центр энергоэффективности, Москва, Россия

Производство термоэлектрической энергии имеет большое преимущество, поскольку может использовать большое количество теряемого тепла. Оно рассматривается как альтернатива экономичному преобразованию солнечной энергии в электрическую. Кроме того, термоэлектрические генераторы являются экологически чистыми с высоким уровнем надежности и широким диапазоном рабочих температур. Следовательно, термоэлектрические материалы, позволяющие преобразовать тепло в электроэнергию (как необратимо, так и обратимо с высокой эффективностью), привлекают все боль-

шее внимание исследователей и рассматриваются как будущий прогнозируемый способ получения большого количества дешевой и высокоэффективной энергии.

В нашем исследовании спеканием без приложения давления созданы керамические композиты SiC/AlN в качестве термоэлектрического материала для получения энергии и использования в тепловых агрегатах. Композиты содержали AlN в количестве от 0 до 40 %. Исследовали фазовый состав, уплотнение и микроструктуру полученных композитов. Впервые проведено детальное изучение термоэлектрических свойств

композитов SiC/AlN в широком температурном интервале. Устойчивость против термических напряжений была численно промоделирована методом конечных элементов до температуры 1773 К. Результаты существенно зависят от содержания AlN, микроструктуры и температуры. Установлено, что свойства композитов SiC/AlN близки к свойствам полупроводников *p*-типа с наилучшими термоэлектрическими свойствами при высоких температурах. Композиты с 30 % AlN имеют

самое низкое электросопротивление ($\sim 1,5 \cdot 10^5$ мкОм/см), наибольший коэффициент Зеебека (370 мкВ/К) и лучшую термоэлектрическую эффективность при 1000 К. Более того, композиты SiC/AlN имеют очень высокую стойкость против термических напряжений при однородном преобразовании и распределении тепла и могут быть использованы в эффективных термоэлектрических генераторах электроэнергии и высокотемпературных устройствах.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЗЕРЕН ПЛАВЛЕННОГО ПЕРИКЛАЗА КАМЕННОУГОЛЬНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

(✉)

E-mail: s2305028@yandex.ru

© К. Т. Н. С. И. Боровик (✉), К. Т. Н. А. И. Солдатов

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

При производстве углеродсодержащих огнеупоров в качестве углеродной добавки используют средне- и высокотемпературные пеки, которые характеризуются высоким химическим сродством к фенольному связующему, повышенным выходом коксового остатка при карбонизации и упорядоченной кристаллической структурой кокса. Присутствие углерода в огнеупорном материале значительно повышает его эксплуатационную стойкость и предотвращает проникновение шлакового расплава.

При производстве огнеупорного материала используют различные технологические приемы введения углеродных добавок в шихту для обеспечения их равномерного распределения по объему массы. Однако применяемые способы не позволяют гарантированно достичь равномерного распределения углеродного связующего в объеме огнеупорного наполнителя и обеспечить его прочное взаимодействие с поверхностью зерна периклаза и функциональных добавок. При эксплуатации безуглероженные зоны огнеупора будут изнашиваться интенсивнее под воздействием расплава шлака и металла.

В работе предложен способ подготовки огнеупорного наполнителя путем модифицирования зерен плавленного периклаза и периклазовой корки фракции 6–1 мм каменноугольными связующими. В качестве модификаторов использовали каменноугольные смолы и высокотемпературные пеки отечественных и зарубежных производителей. При изготовлении огнеупорной массы предварительно зернистый наполнитель модифицировали жидкой каменноугольной смолой, а затем твердым каменноугольным пеком. Далее в шихту вводили функциональные добавки, тонкодисперсный наполнитель и фенольное связующее.

Ранее проведенные исследования структуры зерен плавленного периклаза и периклазовой корки показали присутствие в них мелких и крупных пор и трещин размерами от 30 до 300 мкм. Поэтому для уменьшения пористости зерна зернистый наполнитель первоначально смешивали с жидкой каменноугольной смолой, обеспечивающей пропитку зерен, заполнение крупных пор и трещин. Модифицирование каменноугольной смолой приводило к образованию на поверхности зерна угле-

родного слоя, который, с одной стороны, обеспечивал высокую адгезию каменноугольного пека вследствие химического сродства материалов и снижения полярности поверхности зерна периклаза, а с другой — мог выступать растворителем по отношению к отдельным компонентам твердого каменноугольного связующего. Анализ микроструктуры показал, что кокс, образованный в результате карбонизации смолы, распределяется по всему объему пор и поверхности зерен периклаза. Практически полностью исчезли мелкие и средние поры, количество крупных пор снижалось в 3 раза.

При модифицировании зерна высокотемпературным пеком отмечается равномерное покрытие поверхности зерен и осуществляется максимальный контакт с компонентами шихты. При этом образуется прочный углеродный каркас, обеспечивающий прочное сцепление компонентов огнеупора. Модифицирование поверхности зерна высокотемпературным пеком позволяет получить огнеупорный материал, однородный по свойствам, с высоким уровнем физико-механических свойств вследствие высокой коксообразующей способности пеков. Кокс, образованный в результате высокотемпературной обработки, равномерно покрывает поверхность крупных зерен периклаза и распределяется по всему объему материала, обеспечивая прямой контакт с зёрнами. В рядовом образце углеродное связующее распределяется менее равномерно и зерна по границе не имеют прямого контакта с молекулами связующего.

Использование жидкого каменноугольного связующего на первом этапе модифицирования зерна необходимо для обеспечения высокой степени заполнения пор зерен наполнителя. В отличие от твердого каменноугольного пека оно характеризуется меньшей степенью конденсированности, низкой вязкостью и улучшенными адгезионными свойствами. Установлено, что более эффективно использовать каменноугольную смолу с выходом коксового остатка 25–30 %, каменноугольный пек — с выходом 60–80 %. Результаты изготовления опытных партий образцов с применением способа модифицирования зерен периклаза и периклазовой корки показали, что используемый технологический прием обеспечивает получение огнеупорных

изделий, однородных по свойствам и сопоставимых с рядовым материалом по плотности и открытой пористости.

Таким образом, предлагаемая технология нанесения углеродных материалов на поверхность крупных зерен периклаза позволит обеспечить насыщение пор

зерен периклаза коксом, увеличить контакт между зернами наполнителя и связующим. Образование коксовой пленки в порах и вокруг зерен периклаза в процессе эксплуатации должно защитить огнеупорный материал от разрушения по зоне контакта зерна периклаза и связующего при воздействии шлака и металла.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМОТЕРМИЧЕСКИХ ШЛАКОВ

(✉)
E-mail: dva-vadjik1975@mail.ru

© Т. А. Вареникова¹, к. т. н. В. А. Дороганов¹ (✉), к. т. н. Д. А. Мишин¹,
к. т. н. Е. А. Дороганов¹, А. В. Шарыгин²

¹ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия

² ООО «НСплав», г. Новотроицк, Россия

Отходы металлургических производств являются вторичными сырьевыми источниками для многих отраслей промышленности, в том числе для огнеупорной. К одному из перспективных материалов относится алюмотермический шлак, который является побочным продуктом экзотермической реакции металлургического процесса алюмотермического способа производства.

Предприятие «НСплав» занимается производством металлического хрома (кускового и порошка) и дегазированных брикетов хрома, а в качестве побочного продукта реализует щебень из шлака, образующийся при выплавке металлического хрома. На базе БГТУ имени В. Г. Шухова совместно с предприятием «НСплав» были проведены предварительные поисковые научно-исследовательские работы, связанные с использованием алюмотермического шлака для производства формованных и неформованных огнеупорных материалов, а также глиноземистых цементов. Алюмотермический шлак представляет собой кусковой материал темного цвета, содержащий до 80–81 % Al_2O_3 , 2–4 % CaO , 4–5 % Na_2O , до 11 % Cr_2O_3 и не более 1 % SiO_2 . Исследования минерального состава шлака показали, что основной кристаллической фазой является щелочной β -глинозем в виде минерала дяюдаюита ($NaAl_{11}O_{17}$) с небольшой примесью α -глинозема в виде корунда. Установлено, что термообработка шлака до 1500–1550 °С не приводит к изменению его фазового состава, что свидетельствует о термостабильности шлака при высоких температурах. С использованием шлака в качестве полифракционного заполнителя совместно с огнеупорной глиной были исследованы составы высокоглиноземистых материалов, полученных статическим прессованием. После термообработки при 1500 °С образцы характеризовались открытой пористостью 18–20 %, плотностью 2700–2800 кг/м³, пределом прочности при сжатии 60–80 МПа, их усадка не

превышала 0,5 %. При этом дополнительная линейная усадка после 1600 °С составляла 0,5–1,5 %. Таким образом, полученный огнеупорный материал по своим характеристикам является практически аналогом высокоглиноземистых изделий марки МКС-72.

На основе исследуемых шлаков в лабораторных условиях были получены высокоглиноземистые цементы марок ГЦ-40 – ГЦ-50 с содержанием Al_2O_3 не менее 50 %. Затем были исследованы различные составы огнеупорных бетонов с содержанием CaO 0,5–5,0 % и Al_2O_3 76–87 %, в которых в качестве заполнителя использовали полифракционный порошок шлака в сочетании с тонкодисперсными высокоглиноземистыми добавками, а в качестве вяжущего — экспериментальный глиноземистый цемент на основе шлака и как альтернатива цементы импортного производства с аналогичным содержанием Al_2O_3 . В результате при использовании импортного цемента были получены образцы бетонов с минимальной открытой пористостью 20–21 %, максимальной плотностью 2600–2700 кг/см³; при этом их предел прочности при сжатии достигал 60 МПа. При использовании экспериментального цемента образцы огнеупорных бетонов характеризовались более низкими физико-механическими свойствами: их минимальная открытая пористость 23–24 %, максимальная плотность 2500–2600 кг/м³, предел прочности при сжатии не более 20 МПа.

Таким образом, предварительные исследования показали, что алюмотермический шлак может быть использован для производства различного рода огнеупорных материалов при соответствующей дополнительной проработке составов, что позволит улучшить их основные физико-механические показатели.

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

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ✉
E-mail:
andreyzhig2009@yandex.ru**ЦИРКОНИЕВАЯ КЕРАМИКА ИНЖЕНЕРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО БАДДЕЛЕИТА**© Д. ф.-м. н. **Ю. И. Головин**, к. ф.-м. н. **А. О. Жигачев** ✉, к. ф.-м. н. **А. В. Умрихин**,
к. ф.-м. н. **В. В. Родаев**

НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ имени Г. Р. Державина, г. Тамбов, Россия

Керамика инженерного назначения с высокими твердостью, прочностью, трещиностойкостью и сопротивлением износу широко применяется в промышленности. Особое место среди этих материалов занимают трансформационно-упрочненная керамика на основе ZrO_2 .

В настоящее время такую керамику производят из химически осажденного ZrO_2 , полученного из цирконсодержащих руд. В то же время для получения конструкционной циркониевой керамики практически не используется более дешевый природный минерал диоксида циркония — бадделеит, крупные залежи которого находятся на территории России. В связи с этим целью настоящей работы — получение циркониевой керамики (TZP) из природного минерала — бадделеита, исследование ее механических свойств и фазовой стабильности.

Для получения конструкционной керамики из бадделеита необходимо внести в его состав легирующие добавки, позволяющие эффективно управлять фазовым составом. Традиционные способы получения мелкодисперсного и наноструктурированного порошка ZrO_2 для последующего изготовления керамики слабо применимы к обработке бадделеита из-за его химической инертности. В связи с этим в работе был использован альтернативный подход к получению наноразмерных частиц ZrO_2 из бадделеита, заключающийся в высокоэнергетическом помоле смеси бадделеит + стабилизатор (CaO) в планетарной мельнице. Измельчение бадделеита сопровождалось его механическим легированием оксидом кальция, на что указывало образование до 60 % тетрагональной и кубической фазы ($t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$) в продуктах помола.

Зависимость ключевых механических характеристик керамики, таких как твердость и трещиностой-

кость, от концентрации легирующего оксида была исследована в диапазоне от 2 до 12,6 % CaO. Твердость монотонно возрастала от 7,5 ГПа для керамики с 2 % CaO до 13,2 ГПа для керамики с 12,6 % CaO. Зависимость трещиностойкости от доли CaO имеет экстремальный характер. Максимальные значения близки к $13,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ и наблюдаются в материале с добавкой 6,5 % CaO. Существенно меньшее значение трещиностойкости ($\sim 4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$) при добавке 2 мол. % CaO обусловлено полным превращением тетрагональной фазы в моноклинную при охлаждении. Трещиностойкость $8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$, наблюдаемая при добавке 4,4 % CaO, может быть объяснена частичным превращением $t-ZrO_2$ в $m-ZrO_2$ при понижении температуры и, как следствие, зарождением микротрещин.

Явление низкотемпературной деградации — спонтанного превращения $t-ZrO_2$ в $m-ZrO_2$ и ухудшение механических свойств накладывает ограничения на применение циркониевой керамики, поэтому в настоящей работе была изучена стабильность ее фазового состава и свойств в нормальных и гидротермальных условиях (режим ускоренной деградации). Критерием оценки степени деградации служило содержание тетрагональной фазы. Показано, что скорость деградации Ca-TZP-керамики на основе бадделеита в гидротермальных условиях ниже, чем в случае коммерческих 3Y-TZP: средняя скорость уменьшения доли $t-ZrO_2$ составляет 0,25 %/ч для 6,5Ca-TZP и 4,5 %/ч для 3Y-TZP.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 16.2100.2017/ПЧ, изготовление и подготовка образцов) и РНФ (проект № 16.1138.2014/К, определение фазового состава и механических свойств).

**МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ
ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ПОРИЗОВАННОЙ КЕРАМИКИ**НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ✉
E-mail: davidovtrans@mail.ru© Д. т. н. **Н. В. Гревцев**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** ✉, к. т. н. **И. А. Тяботов**, **Л. Н. Олейникова**
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», г. Екатеринбург, Россия

Разработка технологии получения легких поризованных материалов — поризованного керамического кирпича и поризованного блока обусловлена необходимостью повышения эффективности энергопотребления и энергосбережения как при производстве строительных материалов, так и при устройстве инженерных систем зданий. Решение этих проблем возможно при глубоком и всестороннем изучении органо-минеральных систем, включающих торф и глинистое сырье. Торф и минеральные глинистые системы по своим свойствам объединяются высокой дисперсностью, гидрофильностью,

способностью к сорбции и ионному обмену. Высокая чувствительность структуры торфа к ионообменным процессам дает возможность путем введения модифицированного торфа к глинистым системам управлять структурообразованием и обеспечивать оптимальные условия для сушки и обжига керамического образца. Применительно к созданию полидисперсных органо-минеральных систем сбалансированный подбор качественных показателей исходного торфа и дополнительных компонентов является основополагающим принципом при разработке новых технологических

процессов. Согласно основному положению физико-химической механики конечные свойства дисперсной системы зависят от начальной структуры материала и любому ее изменению соответствуют измененные конечные свойства системы.

Глины широко используются в качестве связующих добавок. Наиболее часто применяются бентонитовые глины. Запасы бетонита ограничены, в качестве его заменителя используются жирные глины и отходы углеобогащения, содержащие повышенное количество монтмориллонита $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$. Глины, содержащие монтмориллонит, обладают высокими сорбционными свойствами, при смачивании водой сильно набухают, весьма пластичны, чувствительны к сушке и обжигу с проявлением искривления изделий и растрескивания. Для улучшения свойств бентонита-связующего вводят различные модифицирующие добавки: натриевые соли, соли алюминия, некоторые щелочи, соду и др.

В последнее время с развитием нанотехнологий механическая активация измельчением находит все более широкое применение как новый способ ускорения физико-химических процессов. В ее основе лежит изменение реакционной способности твердых веществ под действием механических сил. Вещества в тонкодисперсном состоянии характеризуются особыми свойствами: они становятся химически более активными, плавятся при более низких температурах, лучше спекаются и т. д. Известно также, что физические процессы трения или измельчения, связанные с приложением механических сил, становятся причиной химических реакций. В результате механоактивации широко используется как средство ускорения технологических процессов или как способ улучшения технологических параметров режима обработки сырья.

Основными способами механического воздействия на твердые тела при измельчении являются удар и трение. Экспериментально при механическом воздействии на твердые вещества наблюдались разнообразные физические эффекты: выделение тепла, вызывающего разогрев измельчаемого материала; увеличение свободной поверхности вещества; нарушение сплошности измельчаемого материала, сопровождаемое разрывом химических связей вещества (механолиз, механокрекинг и т. п.); образование нескомпенсированных химических связей или свободных радикалов, обладающих запасом «избыточной» энергии; медленная релаксация деформаций и остаточных напряжений в твердых телах при невысокой температуре, приводящая к тому, что обработанное вещество какое-то время обладает запасом «избыточной» энергии, и ряд других процессов.

Развитие механохимии связано с конструированием измельчающей техники и ростом потребностей промышленности в тонкодисперсных материалах. В Уральском государственном горном университете имеются научно-практический и теоретический заделы,

позволяющие управлять механизмом структурообразования полидисперсных органо-минеральных систем при получении новых композиционных материалов, в том числе выгорающих добавок для поризации керамики. Полученные поризованные материалы обладают высокими пластичными, эксплуатационными, теплофизическими свойствами, качественными характеристиками, но при этом необходимо улучшать прочностные свойства этих материалов, например использованием связующих компонентов в виде асбестовых волокон. Как известно, по прочностным свойствам асбест разделяется на нормальной или высокой прочности (прочность на растяжение ~ 300 кг/мм²), полумягкий, или пониженной прочности и ломкий, или слабой прочности (прочность на растяжение 110–220 кг/мм²). Все эти виды асбеста несколько различаются между собой по своим свойствам (в том числе толщиной и длиной волокон), но в целом характеризуются высоким пределом прочности на разрыв, низкой теплопроводностью и относительно высокой химической стойкостью.

Замена асбестового волокна на стекловолокно даст возможность в несколько раз повысить механическую прочность изделий, сохранив при этом теплоустойчивость, аналогичную теплоустойчивости асбестоволокнистых. Технологические свойства стекловолокнистых выше, чем асбестоволокнистых. Применение стекловолнистого волокна в поризованных материалах приведет к созданию новых способов изготовления изделий. Эти способы должны помочь решить проблему многосерийного производства.

Еще одним изделием из стекловолокна является стеклофибра, которую добавляют в качестве скрепляющего элемента. Стеклофибру применяют для создания газобетонов, пенобетонов и ячеистых бетонов, в сухих смесях и штукатурках, стяжках и стеновых панелях для зданий и т. д. Полученная продукция выходит лучшего качества и с более высокими характеристиками.

В процессе работы производили теоретические и экспериментальные исследования механической активации измельчением материала и термоактивационного процесса структурообразования полидисперсных органо-минеральных систем. Установлены закономерности изменения свойств полидисперсных систем в результате механического диспергирования и термического воздействия при кондуктивном и конвективном подводе тепла. Разработана модель формирования заданной структуры полидисперсных органо-минеральных систем с учетом компонентов состава и степени термического воздействия. Установлены закономерности изменения свойств органо-минеральных систем, которые могут быть использованы для прикладного научного исследования и экспериментальной разработки технологии производства композиционных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ НА ПРОЦЕСС ИХ СУШКИ

(✉)

E-mail:
petr.gudovskikh@Kerneos.com

© П. Гудовских¹ (✉), Кр. Вормейер², Ж.-М. Оврей², К. Цеттерстром²

¹ ООО «Кернеос», Санкт-Петербург, Россия

² Kerneos SA, г. Пюто, Франция

Процесс сушки плотных огнеупорных бетонов остается одной из самых серьезных проблем при применении бетонов в современных тепловых агрегатах. Связанный с сушкой риск повреждения или полного разрушения бетона рассматривается как весьма значительный, если не главный, недостаток монолитной футеровки. При этом риск так называемого «парового взрыва» существенно выше для высокоплотных бетонов, которые, как правило, имеют повышенную прочность наряду с очень низкой газопроницаемостью. Принимая во внимание не только экономические последствия, но и реальную угрозу безопасности производства, становится очевидным, что проблема сушки высокоплотных бетонов является актуальной темой для различных исследований.

В данной работе рассмотрена связь между структурой и свойствами огнеупорных бетонов и риском разрушения во время удаления воды при сушке. Исследованы различные условия гидратации и дегидратации бетона при различных методах нагрева. Исследовано влияние состава бетона и условий обработки на устойчивость материала к сушке. Показано, что с помощью инновационной добавки REFPAС®MIPORE 20 (MP20) можно достигнуть существенного увеличения газопроницаемости огнеупорного бетона уже при температурах выше 100 °С, что позволяет более эффективно удалять воду при меньших температурах и за счет этого снизить образующееся внутри пор бетона давление пара и риски разрушения в процессе сушки.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУТЕРОВКИ В УСТАНОВКАХ ДЛЯ ИНДУКЦИОННОЙ ЗАКАЛКИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ВАЛКОВ ПРОКАТНЫХ СТАНОВ

(✉)

E-mail: vbdemidovich@mail.ru

© Д. т. н. В. Б. Демидович¹ (✉), Ю. Ю. Перевалов¹, И. Ю. Абдулхаков¹, И. И. Баранкова²

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский электротехнический университет (ЛЭТИ)», межотраслевая лаборатория «Современные электротехнологии» (МОЛСЭТ), Санкт-Петербург, Россия

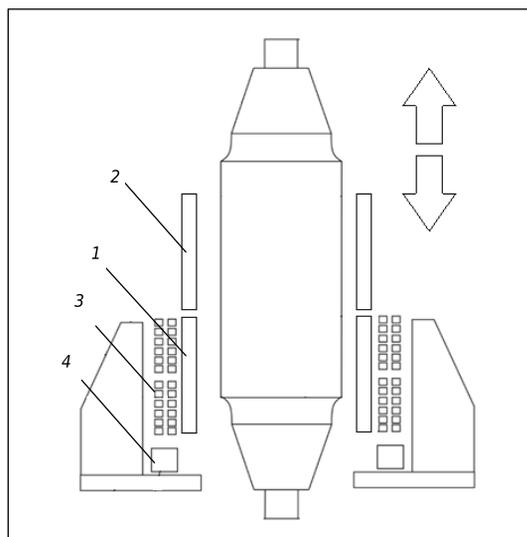
² ФГБОУ ВО «Магнитогорский технический университет им. Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

В конструкцию индукторов для высокотемпературного нагрева металлов перед обработкой давлением до 1000–1200 °С обычно входит жаропрочная футеровка. Роль ее заключается как в снижении тепловых потерь с поверхности нагреваемых объектов и повышении термического КПД нагревателя, так и в защите водоохлаждаемого индуктора. За счет оптимизации конструктивных параметров индукционных нагревателей можно обеспечить высокие энергетические показатели. Боль-

шую роль при этом играет выбор толщины футеровки. С одной стороны, увеличение толщины футеровки приводит к снижению тепловых потерь и повышению термического КПД индукционной установки, с другой — к увеличению непроводящего зазора между индуктором и загрузкой, что снижает электрический КПД. Поэтому существует оптимум толщины футеровки, обеспечивающий максимум полного КПД.

Индукционная поверхностная закалка применяется в промышленности для получения изделий с твердым и прочным поверхностным слоем и сравнительно мягкой и вязкой серединой. В этом заключается ее главное конкурентное преимущество. Существующие способы индукционной закалки можно разделить на две главные группы: одновременная и непрерывно-последовательная. Одновременный способ используется при закалке небольших деталей, непрерывно-последовательный — при закалке длинномерных и крупногабаритных изделий.

Непрерывно-последовательная высокочастотная закалка стальных цилиндров с небольшими диаметрами хорошо изучена, она обычно осуществляется в зависимости от глубины закалки на частотах от 1 кГц до нескольких МГц. Глубина закалки составляет для обычных углеродистых сталей от нескольких миллиметров до десятых долей миллиметра. Индуктор и спрейер часто совмещаются или находятся в непосредственной близости. Зазор между индуктором и закаливаемой деталью составляет единицы миллиметров, время закалки — секунды. Футеровка вообще не используется.



Конструкция блока индуктора-спрейера: 3 — индуктор; 4 — спрейер; остальные обозначения — в тексте

Индукционная закалка валков большого диаметра существенно отличается от закалки токами высокой частоты (ТВЧ). Исторически закалка валков и в СССР, и на Западе осуществлялась токами промышленной частоты (ТПЧ) 50/60 Гц. Глубина закалки составляет десятки миллиметров и достигает 100 мм в зависимости от прокаливаемости стали. Технологический процесс закалки валков большого диаметра длится часами и требует предварительного подогрева валков. В конструкции блока индуктора-спрейера может использоваться футеровка (см. рисунок). Футеровка 1

защищает индуктор и снижает тепловые потери с поверхности валка под индуктором, футеровка 2 снижает тепловые потери с поверхности валков. Исследовано влияние футеровки на итоговое распределение температуры, а также влияние толщины и высоты футеровки на тепловые потери и энергетические показатели. При построении системы управления важно учитывать, что дополнительная футеровка 2 сильно влияет на распределение температуры по длине валка при закалке, что, в свою очередь, обеспечивает качество готовой продукции.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ПЕНОКЕРАМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КЕРАМОВОЛОКНИСТОЙ ФУТЕРОВКИ



E-mail:

rechkalov@spetsogneupor.ru

© Е. Н. Демин¹, А. А. Речкалов² (✉)

¹ Компания DEMIN SRM GmbH, г. Герсрид, Германия

² ООО «СпецОгнеупорКомплект», г. Екатеринбург, Россия

На сегодняшний день большинство тепловых агрегатов, не работающих в прямом контакте с агрессивными средами, перешли на рабочую футеровку из керамического волокна. В основном в качестве элементов футеровки используются Z-блоки или модули из муллитокремнеземистого волокна, а также из алюмосиликатных волокон, стабилизированные оксидом циркония. В связи с принятием решения о медицинских ограничениях к муллитокремнеземистому волокну на рынке появляется биорастворимая теплоизоляция — или плиты и изделия из силиката кальция, или волокна на основе силикатов магния и кальция. Тем не менее теплоизоляция из алюмосиликатного волокна преобладает в изготовлении рабочего слоя футеровки в нагревательных и обжиговых печах различного назначения.

Температура использования керамоволокнистой теплоизоляции ограничивается не столько температурой плавления или усадки волокон, сколько температурой начала их рекристаллизации. Этот механизм широко и давно описан; известны условия повышения температуры рекристаллизации путем введения различных оксидов при изготовлении штапельного керамического волокна (например, оксидов хрома и циркония). Рекристаллизация алюмосиликатного волокна начинается при температурах выше 800 °С. При незначительной вибрации и повышении скорости газовой смеси в рабочем пространстве такая теплоизоляция начинает разрушаться, несмотря на температуру плавления волокна выше 1700 °С. Зная эту проблему, многие потребители стараются использовать защитные покрытия или мастики для уменьшения разрушения волокнистой футеровки. Во многих случаях такие покрытия выполняют свою функцию, но они не повышают температуру эксплуатации волокнистой теплоизоляции, а лишь предотвращают преждевременное механическое разрушение волокна.

Разработанное авторами покрытие в корне отличается от своих аналогов и предназначено не только

для защиты волокон от механического износа, но и для повышения температуры эксплуатации волокнистой теплоизоляции на 200–350 град. Механизм работы покрытия можно описать следующим образом. Слой покрытия, нанесенный на рабочую поверхность керамоволокнистого материала, при температурах начала рекристаллизации муллитокремнеземистого волокна, увеличивается в объеме примерно в 10–12 раз с образованием пенокерамической микропористой структуры, способной выдерживать температуру до 1550 °С. Механическая прочность такого вспененного покрытия как минимум в 3 раза превосходит прочность керамоволокнистой поверхности и в дополнение к этому создает защитный теплоизоляционный слой, который в зависимости от толщины покрытия и температуры эксплуатации снижает тепловое воздействие на алюмосиликатное волокно. Теплопроводность покрытия при 1400 °С составляет 0,35 Вт/(м·К).

Покрытие можно использовать также как ремонтный материал для волокнистой теплоизоляции, нанося его как на холодную, так и на горячую поверхность. В зависимости от степени и глубины износа покрытие может наноситься толщиной от 1 до 20 мм. При толщине 20 мм после вспенивания в интервале 700–900 °С толщина ремонтируемого слоя будет достигать 100–1500 мм. Покрытие для ремонта футеровки необходимо наносить пульверизатором или инъекционным устройством послойно, с толщиной каждого слоя не более 5 мм.

Разработанное покрытие рекомендуется применять для улучшения эксплуатационных свойств любого минерального волокна. Все работы по исследованию этого покрытия проводили на алюмосиликатных волокнах, но, изменив его химический и фазовый составы, можно повышать температуру его применения и в случае использования базальтовой теплоизоляции. Технически это не представляет трудности, но позволяет расширить возможности применения базальтовой теплоизоляции в качестве высокотемпературной.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ШЛАКОВ С ДОБАВКАМИ ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

(✉)

E-mail:

ms.marina.druzhinina@mail.ru

© М. Э. Дружинина (✉), Г. Г. Лучникова, Д. С. Суворов, Б. Б. Хайдаров, к. т. н. Д. В. Кузнецов
ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Шлаки черной металлургии являются наибольшим по объему отходом. Превращение металлургических шлаков и других отходов в вяжущие материалы малозатратными безобжиговыми способами является в настоящее время актуальной задачей. Применение доменных шлаков в качестве сырья для производства шлакопортландцемента, шлакощелочных бетонов, заполнителя цементных и асфальтовых бетонов, для получения вяжущих для дорожного и гражданского строительства достаточно перспективно.

В данном исследовании в качестве основы вяжущего материала используется гранулированный доменный шлак (ГДШ) с добавлением портландцемента марки М500 (10–50 мас. %). Необходимой ступенью является магнитно-индукционный помол смеси в аппарате вихре-

вого слоя для ее механической активации и гомогенизации. Исследована зависимость прочности получаемого вяжущего от количества добавляемого портландцемента. Наилучшими показателями обладают образцы цементного камня с 40 и 50 мас. % портландцемента. Испытания показали предел прочности при сжатии до 100 МПа (28 сут) и до 120 МПа (180 сут). Прочность образцов всех полученных составов превышает прочность образцов из чистого портландцемента марки М500.

Таким образом, использование магнитно-индукционного помола и гранулированного шлака с добавкой цементного клинкера позволяет получать вяжущие, сопоставимые с рыночными аналогами, и превышающие по своим характеристикам материалы из молотого ГДШ или обычного портландцемента.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖАРСТОЙКОГО БЕТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОРТА ШАМОТНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

(✉)

E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt

© П. Зданявичус¹, д. т. н. В. Антонович¹, д. т. н. Р. Борис¹, д. т. н. Р. Стонис¹ (✉),
д. т. н. Р. Шукис¹, д. т. н. Е. Витек²

¹ Институт строительных материалов, Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс, Литва

² Институт керамики и строительных материалов, отдел огнеупорных материалов в Гливице, Польша

В данной работе исследовали традиционный жаростойкий бетон с шамотными заполнителями разных марок (с содержанием Al₂O₃ 25, 35 и 45 %). Установлено, что добавка 2,5 % SiO₂ способствует увеличению щелочной стойкости бетона от 2 до 20 циклов вне зависимости от марки шамотного заполнителя. Исследования показали, что образовавшийся при высоких температурах в результате воздействия щелочи на материал поверхностный

защитный слой эффективен в диапазоне 1000–1100 °С (обычные рабочие температуры в котлах при сжигании биотоплива). Однако при 1200 °С вязкость стекловидного защитного слоя значительно снижается, а пористость традиционного шамотного бетона увеличивается на 4–7 %. Вследствие этого стеклофаза поверхностного защитного слоя проникает в структуру бетона, а стойкость материала к щелочным соединениям значительно снижается.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ КЕРАМОВОЛОКНИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ МУЛЛИТОКОРУНДОВОГО СОСТАВА

(✉)

E-mail: zroman7777@mail.ru

© К. т. н. Р. В. Зубащенко (✉)
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

Применение эффективных высокотемпературных теплоизоляционных изделий позволяет существенно снизить потери тепла в окружающую среду и расход топлива.

За последние годы ПКФ «НК» освоила производство целого ряда алюмосиликатных и корундовых теплоизоляционных изделий. Освоен выпуск высокоглиноземистых изделий, армированных алюмосиликатным волокном, с повышенной термостойкостью (Al₂O₃ ≥ 63 %, σ_{сж} ≥ 7,0 МПа, ρ_{каж} ≤ 1,35 г/см³, T_{max} = 1500 °С). Это обожженные огнеупоры, состоящие из пористого заполнителя, алюмосиликатного волокна и неорганической связки. Очевидно, что их свойства во всем диапазоне кажущейся плотности зависят от степени спекания.

При разработке технологии производства керамоволокнистых изделий определяли кинетические параметры процесса спекания полученного композиционного материала различного состава. Процесс спекания описывали уравнением $da/dt = k_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1 - \alpha)^n$, где α — параметр, характеризующий степень спекания материала (Y/Y_{max}); Y — текущая линейная усадка образца; Y_{max} — максимально возможная усадка образца; T — температура; τ — время; E — энергия активации процесса; R — универсальная газовая постоянная; n — показатель степени; k₀ — предэкспоненциальный множитель. Использование этого уравнения позволило определить влияние соотношения компонентов шихты на энергию активации и температуру спекания изделий.

СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МУЛЛИТОКОРУНДОВОГО СОСТАВА С КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: zroman7777@mail.ru

© К. т. н. **Р. В. Зубашенко** (✉), **В. И. Кузин**
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

В последнее время благодаря низкой теплопроводности, малой плотности, относительно высокой стойкости к тепловым ударам волокнистые материалы находят широкое применение в печестроении. Важнейшим свойством этих материалов, определяющим эффективность их использования, является теплопроводность. Исследовали теплопроводность изделий, представляющих собой обожженный пористый материал, полученный из легковесного заполнителя и волокон системы $Al_2O_3-SiO_2$, упрочненных неорганической связкой. Непрерывная фаза представлена упрочненным неорганической связкой волокном, вторая фаза располагается в ней в виде отдельных включений и представляет собой пористый заполнитель корундового состава.

Пористая структура такого материала довольно развита и может изменяться в достаточно широких пределах. Исследовали ее влияние на теплопроводность изделий кажущейся плотностью от 1,3 до 1,7 г/см³. Очевидно, увеличение кажущейся плотности сопровождается некоторым ростом контактной поверхности и уменьшением размера пор, что значительно отражается на теплопроводности. Получение вышеуказанного диапазона кажущейся плотности добивались изменением технологических параметров (давление формования, состав, температура обжига). Установленные функциональные зависимости позволили определить влияние структуры на теплопроводность материала при различных средних температурах.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КОНСТРУКЦИОННО-ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ, АРМИРОВАННЫХ МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТЫМ ВОЛОКНОМ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: zroman7777@mail.ru

© К. т. н. **Р. В. Зубашенко**¹ (✉), **М. А. Павлюшин**²

¹ ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

² ЗАО «Теплохиммонтаж», г. Старый Оскол, Россия

Важная роль в решении проблемы энергосбережения и экономии тепловой энергии принадлежит высокоэффективной теплоизоляции, в том числе высокотемпературной. Для тепловых агрегатов периодического действия значимым показателем является термостойкость. Известно, что введение в зернистые керамические изделия волокон позволяет существенно увеличить термостойкость образующихся композиционных материалов.

Оптимизировали состав изделий, представляющих собой обожженный пористый материал, полученный из легковесного заполнителя и муллитокремнеземистых волокон, упрочненных неорганической связкой. Их структуру можно свести на макроуровне к двухкомпонентной (матрица – заполнитель). Такую двухкомпонентную структуру можно разделить на две группы в зависимости от степени раздвижки зерен заполнителя. В первом случае зерна заполнителя не образуют контакты между собой, они «плавают» в связующей массе. Свойства ма-

териала при такой макроструктуре обусловлены преимущественно свойствами связующей матричной части (волокна, упрочненные неорганической связкой). По мере насыщения структуры зернами заполнителя образуется каркас, склеенный тонкой прослойкой матричной части. Такая структура благоприятна с точки зрения усадочных процессов при воздействии высоких температур. Очевидно, что свойства изделий с этой структурой во многом зависят от свойств пористого заполнителя. Оптимизацию состава проводили с помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента (планы Шеффе). При изменении соотношения легковесного заполнителя, алюмосиликатного волокна и неорганической связки изменяли соотношение в системе матрица – заполнитель. В результате такого варьирования, а также изменения температуры обжига изделий были определены области составов, удовлетворяющих различным эксплуатационным требованиям.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: sillicium@bk.ru

ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ ИЗ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОД

© К. т. н. **К. С. Иванов** (✉)

ФГБУН «Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН», г. Тюмень, Россия

Пеностеклокерамика является ячеистым силикатным материалом с закрытопористой структурой, что обеспечивает ей высокую прочность при низкой плотности на-

ряду с повышенными теплоизолирующей способностью и термостойкостью. Материал может выпускаться в гранулированном или плитном виде для теплоизоляции

промышленных аппаратов, трубопроводов и т. п. с рабочей до 500 °С, в строительстве — для теплоизоляции ограждающих конструкций, в качестве заполнителя при получении легких бетонов. Основной компонент материала — опал-кристобалитовые породы в виде диатомита, трепела и опоки распространены широко и имеют выходы на поверхность. Однако второй компонент шихты — NaOH является дорогостоящим, что сдерживает промышленную реализацию технологии пеностекло-керамики. Снижение содержания NaOH с сохранением функциональных свойств материала является актуальной проблемой.

Диатомит высушивали и измельчали в порошок для смешивания с водным раствором NaOH. Для получения шихты был принят способ экструзии, состоящий в воздействии шнека, продавливающего пластичную шихту через заданные отверстия. К технологическому преимуществу этого способа относится улучшение качества гомогенизации шихты за счет возможности многократной экструзии и изменения диаметра отверстий. Во-вторых, получение шихты и ее грануляция совмещаются в одной непрерывной операции. Состав шихты соответствовал массовому соотношению между диатомитом и сухим NaOH, равному 8, что дает молярное соотношение между аморфной фазой SiO₂ и Na₂O, равное 4,7, более высокое соотношение экономически неоправданно. Шихту высушивали при 80 °С и измельчали в дробилке до фракции 1–2,5 мм для обжига при 850 °С в формах из жаростойкой стали в муфельной печи, предварительно разогретой до температуры обжига, с выдержкой 20 мин. Из материала выпиливали кубы с ребром 30 мм для определения средней плотности и прочности при сжатии.

Поскольку расход NaOH напрямую зависит от кратности вспенивания шихты при обжиге, критерием оценки снижения расхода NaOH служила средняя плотность образцов. Ее изменение исследовали в зависимости от интенсивности механического воздействия на шихту при экструзии, а также от влияния предварительной гидротермальной обработки шихты в среде насыщенного водяного пара при 90 °С в течение 1 ч. Последний прием используется при синтезе жидких стекол из ОКП и приводит к интенсификации растворения аморфных фаз SiO₂ в щелочах. Поризация шихты начинается от температуры 500 °С в результате дегидратации силикатов натрия и перехода в пиропластическое состояние. Отмечается присутствие нерастворенных панцирей диатомей, которые «вплавлены» в общую силикатную массу, на скеле которой видны зарождающиеся поры размерами около 1 мкм. Игольчатые кристаллы свидетельствуют о наличии непрореагировавшего NaOH, который превращается в водные формы карбоната натрия. При 600 °С отчетливо видны отдельные поры размерами до 3 мкм. Поризация прекращается при 850 °С.

Основной результат — снижение расхода NaOH за счет пропорционального увеличения объема материала после обжига, которое достигается повышением степени гомогенизации шихты в экструдере. При одно- и двукратной экструзии средняя плотность составляет 0,68 и 0,52 г/см³ соответственно. Гидротермальная обработка шихты дает эффект снижения до 0,38 г/см³ за счет протекания более полного силикатообразования, что подтверждается меньшим количеством непрореагировавших панцирей диатомей и игл карбоната натрия. Предел прочности при сжатии составляет 4,3–6,0 МПа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)
E-mail: dak@agh.edu.pl

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УДАЛЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ Al₂O₃ ИЗ СТАЛИ В РЕЗУЛЬТАТЕ СТОЛКНОВЕНИЯ И АГЛОМЕРАЦИИ В КЕРАМИЧЕСКИХ ФИЛЬТРАХ

© Д. т. н. **Д. Калиш**¹ (✉), **К. Куглин**¹, **В. О. Синельников**^{1,2}, к. т. н. **М. Грабовы**³

¹ «AGH» Научно-технический университет, кафедра формовочных материалов, технологий формы и литья цветных металлов, г. Краков, Польша

² Магнетитовый завод «ROPCZYCE» S.A., Исследовательский центр развития керамических материалов, г. Ропчице, Польша

³ Институт технической керамики «CEREL», г. Богухвала, Польша

Метод фильтрации является одним из наиболее успешных при удалении включений Al₂O₃ из жидкой стали. Об эффективности этого процесса свидетельствуют физико-химические параметры жидкого металла, неметаллических включений, а также характеристики используемых фильтров. Улавливание частиц во время фильтрации включает процессы агломерации, столкновения, адгезии и химических реакций на поверхности фильтра, причем главную роль при этом играет механизм, основанный на теории столкновения частиц и материала фильтра. Выделения Al₂O₃ сталкиваются с поверхностью фильтра, а по мере образования наростов частицы сталкиваются также с адсорбированными ранее включениями. Наиболее интенсивное перемешивание происходит в самом месте контакта частицы с материалом фильтра. Причинами этого являются внезапное изменение направления течения, а также разрушение

струи жидкого металла, находящегося в непосредственном контакте с материалом. Эффективность фильтрации определяется поведением не только отдельных частиц, но и целой популяции, причем моделирование показало, что лишь небольшая часть этих частиц прилипает непосредственно к материалу фильтра, а подавляющее большинство прилипает к предыдущим частицам. При этом следует также учесть, что некоторые из включений, которые вошли в контакт со стенками фильтра, не создают прочного соединения с ними и уносятся вместе с металлом.

Авторы настоящей работы решили проблемы агломерации и столкновений включений Al₂O₃ с поверхностью керамического фильтра, применив метод PSG, который в большинстве случаев используется для анализа явлений агломерации включений в процессе рафинирования стали в ковше.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЦЕМЕНТНЫХ
МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БЕТОНОВ**(✉)
E-mail: kir77766617@yandex.ru© Д. т. н. **И. Д. Кашеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), **А. Р. Хафизова**
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

С учетом последних достижений, полученных в области производства неформованных огнеупоров, задача по разработке высокомагнезиальных саморастекающихся бетонов становится все более актуальной. В различных исследованиях указывается на то, что при производстве магнезиальных мало- и низкоцементных бетонов с добавкой связки из микрокремнезема или гидратируемого глинозема вместо кальцийалюминатного цемента количество MgO в бетоне обычно ограничивается максимумом 10 мас. %, причем, как правило, в виде крупного заполнителя (>1 мм). Основным препятствием для широкого применения периклазовых монолитных огнеупоров является возможность сильно выраженной гидратации, происходящей вследствие образования из MgO брусита Mg(OH)₂ при контакте с водой.

Настоящая работа посвящена изучению принципиальной возможности разработки магнезиальных бетонов на основе гидравлических вяжущих для футеровки металлургических агрегатов. В первую очередь изучали гидратацию периклаза в условиях получения низкоце-

ментного огнеупорного бетона. В качестве исходных материалов использовали: плавленный периклаз марки DTMF 92 производства Группы «Магнезит», высокоглиноземистый цемент марки CA-270 и диспергирующий глинозем марки M-ADS, M-ADW компании Almatix. Исследования показали, что в чисто периклазовом бетоне содержание гидратной фазы Mg(OH)₂ во всем температурном интервале исследований не превышает 0,7 мас. % и не может существенно влиять на стойкость бетона. Керамические свойства образцов до термообработки и высушенных при 110 °C находятся на уровне свойств алюмосиликатных бетонов. Выше 600 °C происходит разрушение цементных кристаллогидратов, сопровождающееся повышением открытой пористости и снижением прочности, что указывает на отсутствие спекания в системе. На это накладывается процесс шпинелеобразования, идущий с увеличением объема кристаллической решетки. Таким образом, полученные данные могут послужить основой для дальнейшей разработки магнезиальных бетонов с улучшенными физическими свойствами.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ОПТИМИЗАЦИЯ ШЛАКОВОГО РЕЖИМА И СТАБИЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВ
ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РЕСУРСА ФУТЕРОВКИ**(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru© К. т. н. **В. В. Козлов** (✉)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Шлаковая коррозия — одна из основных причин вывода из эксплуатации футеровки агрегатов внепечной обработки стали. Существует серьезная проблема образования двухкальциевого силиката, который кристаллизуется вместе с другими фазами при охлаждении шлакового расплава, проникшего в щели футеровки, и вызывает сколы и растрескивание огнеупоров: ниже 820 °C происходит полиморфное превращение двухкальциевого силиката, сопровождающееся увеличением объема на 12 %. Неритмичная работа металлургического агрегата, значительное охлаждение между плавками приводят к существенному снижению ресурса футеровки. Существуют различные методы стабилизации рафинировочных шлаков, один из них — модификация химического состава шлака для смещения его в область, в которой не происходит кристаллизация двухкальциевого силиката.

Агрессивность шлакового расплава по отношению к футеровке определяется его химическим составом и температурой. Агрессивность шлака максимальна, если его химический состав находится в области первичной кристаллизации одного из легкоплавких соединений. Для минимизации агрессивности шлака по отношению к периклазоуглеродистому огнеупору его химический

состав модифицируют в область первичной кристаллизации MgO. Однако при повышении концентрации MgO выше предела растворимости в шлаке при заданной температуре формируется гетерогенный шлаковый расплав, обладающий высокой вязкостью и недостаточной рафинирующей способностью.

Высокотемпературное фазообразование в многокомпонентных оксидных шлаковых системах (и системах шлак – огнеупор) с достаточной точностью описывается с помощью 6-компонентной химической системы CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO–Fe₂O₃, которая представляет значительный интерес с точки зрения изучения свойств многих формованных и неформованных огнеупорных материалов и металлургических шлаков.

На кафедре ХТТИиСМ СПбГТИ(ТУ) разработана методика моделирования фазового состава шлаков в данной системе и определения областей первичной кристаллизации, разработана программное обеспечение, которое позволяет оценивать агрессивность шлаковых расплавов и реализовывать коррекцию шлакового режима плавки. Программное решение предназначено для оптимизации шлакового режима процесса плавки, замедления шлаковой коррозии, повышения ресурса футеровки металлургических агрегатов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

СТАБИЛИЗАЦИЯ ШЛАКОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ ОТ СИЛИКАТНОГО РАСПАДА

(✉)

E-mail: ikushnerev@magnezit.com

© К. Т. Н. **И. В. Кушнерев**¹(✉), К. Т. Н. **М. Б. Оржеж**², **Б. Б. Либанов**², **С. А. Коротеев**³,
А. А. Платонов³, К. Т. Н. **В. В. Плюхин**¹

¹ ООО «Группа «Мagneзит», Москва, Россия

² ООО «Группа «Мagneзит», г. Новокузнецк, Россия

³ ООО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Производство стали связано с образованием различных отходов, значительную часть которых составляют шлаки внепечной обработки стали в сталеразливочных ковшах. Рециклинг таких шлаков затруднен в связи с силикатным распадом. В процессе охлаждения шлака от температур сталеплавильного процесса до полного остывания двухкальциевый силикат претерпевает ряд полиморфных превращений. Одно из них, протекающее около 490 °С, ведет к объемному расширению фазы, в результате чего возникают микротрещины, развитие которых приводит к полному распаду шлаков до состояния порошка.

Существующие способы предотвращения силикатного распада в общем случае подразделяются на физические и химические. Физические представляют собой процессы ускоренного охлаждения шлака для стабилизации двухкальциевого силиката в одной из высокотемпературных модификаций. Химическая стабилизация подразумевает изменение состава шлака специальными добавками, обеспечивающими стабилизацию кристаллической решетки двухкальциевого силиката или предотвращающими его формирование. Использование физических методов стабилизации шлаков в отличие от химических требует использования дополнительного оборудования и капитальных затрат. В этой связи перспективно создание комплекс-

ных стабилизирующих добавок, позволяющих получить помимо стабилизации шлаков дополнительный экономический эффект.

Один из вариантов кристаллохимической стабилизации заключается в добавлении в шлаки борсодержащих соединений. Стабилизация в этом случае связана с замещением силикатных ионных групп на боратные, в результате чего затрудняется диффузия атомов и ионов, участвующих в полиморфном превращении. Разработанный в Группе «Мagneзит» высокомагнезильный борсодержащий флюс позволяет эффективно стабилизировать шлаки внепечной обработки стали. Одновременно с этим производится насыщение шлака оксидом магния и обеспечивается формирование защитного шлакового слоя на футеровке сталеразливочного ковша, чем снижается ее износ.

Физико-химические исследования показывают наличие в стабилизированных шлаках высокотемпературных форм двухкальциевого силиката. Термодинамическое моделирование равновесного охлаждения шлаков, выполненное в FactSage™, позволяет говорить о возможности прогнозирования фазового состава шлаков. Анализ полученных данных позволил определить необходимый для стабилизации расход борсодержащей добавки в зависимости от состава шлака.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКООГНЕУПОРНОЙ ОСОБОПЛОТНОЙ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

(✉)

E-mail: ukmiio@kharkov.ukrtel.net

© К. Т. Н. **К. И. Куценко** (✉), К. Т. Н. **Ю. А. Крахмаль**, К. Т. Н. **Ю. Е. Мишнева**

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

Изделия из высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики нашли широкое применение в различных отраслях. В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики марки КОП, изготавливаемой методами шликерного литья в гипсовые формы, экструзии и вертикального выдавливания из термопластичных масс.

Для совершенствования технологии корундовой керамики, изготавливаемой методом шликерного литья в гипсовые формы сливным и наливным способами, исследовано влияние диспергирующей и упрочняющей добавок на реологические свойства шликера из сверхтонкодисперсного глинозема, а также на свойства образцов из корундовой керамики. Установлено, что введение оптимального количества диспергирующей добавки в шликер для изготовления толстоценных изделий сливным способом улучшает его реологические

характеристики. Показано, что введение в шликер для изготовления тонкостенных изделий наливным способом оптимального количества упрочняющей добавки обеспечивает повышение кажущейся плотности и предела прочности при сжатии сырца, а также улучшение свойств обожженных образцов корундовой керамики. Доработана технология высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья в гипсовые формы сливным и наливным способами, позволяющая получить изделия с высокими показателями: массовая доля Al_2O_3 не менее 99,5 %, Fe_2O_3 не более 0,05 %, SiO_2 не более 0,1 %, MgO не более 0,1 %; открытая пористость 0.

Для доработки технологии высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом экструзии исследовали зависимости пластической прочности глиноземистых масс на временной технологической связке от их влажности и длительности хранения.

Установлены оптимальная влажность масс для формования изделий из корундовой керамики, а также длительность их хранения, обеспечивающие получение качественных изделий.

Для совершенствования технологии высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики методом вертикальной выдавливания из термопластичных масс установлены оптимальные соотношения твердой фазы и временной технологической связки, позво-

ляющие получать изделия с высокими показателями свойств. Высокоогнеупорные особоплотные корундовые изделия марки КОП соответствуют требованиям ТУ У 23.2-00190503-431:2017 и в зависимости от метода формования изготавливаются в виде тиглей, чехлов, труб, кювет, лодочек, стаканов, изоляторов, стержней, пластин, ступок и пестиков, а также в виде капиллярных трубок с одним и двумя отверстиями и других изделий для службы при температурах до 1850 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МИКРОСТРУКТУРА И РАЗРУШЕНИЕ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА Cu–0,8 % Mn С ДОБАВКАМИ Al И V₄C

(✉)
E-mail: alotfy@misis.ru

© А. Лотфи (✉), А. В. Поздняков, В. С. Золоторевский, Э. А. М. Шалаби

ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», кафедра металловедения цветных металлов, Москва, Россия

В матрицу сплава Cu–0,8 % Mn с добавкой 5 % Al механическим перемешиванием вводили 5 % керамических частиц V₄C. Полученную смесь переплавляли и получали методом литья под давлением. Изменения, происходящие в микроструктуре композитов, изучали с применением просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также рентгенодифракционного анализа. Изучали влияние добавки 0,8 % Mn на коэффициент теплового расширения матрицы Al–Cu с 5 % V₄C. Образцы после литья под давлением исследовали на предел прочности при сжатии при комнатной температуре, 200 и 250 °С. При сжатии образцов при пониженных температурах повышение предела текучести было более значительным: от 248 до 360 МПа при комнатной температуре и от 190 до

242 МПа при 200 °С. Влияние добавки 0,8 % Mn на скорость деформации было сильнее выражено при высокой температуре. Испытания на ползучесть до разрушения выполняли в течение 1 ч при 260 °С при разных значениях последующего постоянного давления. Поверхность разлома после разрушения образцов исследовали методом СЭМ. По сравнению с поршневым сплавом А355 композиты 5%Al–Cu–0,8%Mn–5%V₄C продемонстрировали большую сопротивляемость разрушению при ползучести, что позволяет использовать их для замены поршневого сплава А355 в автомобильной промышленности. Установлено, что значения, рассчитанные методом конечных элементов, хорошо согласуются с усредненными экспериментальными данными.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛО-ШЛАКОВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИХРЕВОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ

(✉)
E-mail: g.lychnik@gmail.com

© Г. Г. Лучникова (✉), М. Э. Дружинина, Д. С. Суворов, Б. Б. Хайдаров, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов

ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», кафедра функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Москва, Россия

Количество отходов (шлаки, шламы, окалина и др.), получаемых в процессе производства металлургической промышленности и хранящихся в отвалах, достигает 98 %. Это ухудшает экологическую обстановку, повышает расходы на утилизацию и т. д. Доменный шлак в последнее время используют в качестве компонентов или исходного сырья для получения вяжущих смесей из-за его цены, массы и прочности, т. е. он востребован для строительной индустрии. Однако необходимо решить еще одну не менее важную и актуальную проблему — создание энергоэффективного метода переработки шлака. Энергоэффективность метода магнитно-индукционного помолла по сравнению с помолом в шаровой мельнице значительно выше и позволяет снизить энергозатраты при производстве минеральных вяжущих материалов до 2 раз.

Принцип работы аппаратов вихревого электромагнитного перемешивания основан на возникновении вихревого слоя электромагнитных частиц при действии на

них движущегося электромагнитного поля. В качестве активаторов обычно используют металлические цилиндрические тела. Метод магнитно-индукционного помолла позволяет получать при меньших затратах энергии тонкомолотый гранулированный шлак. Для получения бетонов высокой прочности и хорошего качества необходимо присутствие в составе шлаковых материалов, растворимых силикатами натрия, поскольку они являются наиболее активными затворителями для таких материалов.

В работе проведено исследование вяжущих материалов, полученных при обработке магнитно-индукционным методом доменного гранулированного шлака с добавкой золы-уноса, которая образуется на электростанциях в процессе сжигания пылевидного угля. Были получены образцы искусственного камня с пределом прочности при сжатии 73 МПа (с содержанием 20 % золы-уноса и 5 % NaOH на основе череповец-

кого шлака) и 68 МПа (с содержанием 20 % золы-уноса на основе липецкого шлака); при этом кажущаяся плотность материала не превышала 1,95 и 1,98 г/см³ соответственно. Это позволит использовать шлак для из-

готовления бордюрного камня, тротуарной плитки или для укрепления грунтов, поскольку с помощью технологии создания бесцементных вяжущих можно производить микроцементы.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail:

ukmiiio@kharkov.ukrtel.net

НАБИВНАЯ МУЛЛИТОКОРУНДОВАЯ МАССА ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТИ С ДОБАВКОЙ КОРУНДОДИОКСИДЦИРКОНИЙСИЛИКАТНОГО МАТЕРИАЛА

© К. т. н. **В. В. Мартыненко** (✉), д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **И. В. Хончик**, **Л. Н. Никулина**
ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» проведены исследования зависимости свойств набивной муллитокорундовой массы и образцов из нее от количества добавки корундодioxidцирконийсиликатного материала, содержащего не менее 89 % Al₂O₃ и 4–7 % ZrO₂. Установлено, что применение оптимального количества корундодioxidцирконийсиликатного материала в составе набивной муллитокорундовой массы обеспечивает повышение термостойкости изготовленных из нее образцов (в ~2,7 раза) при сохранении на достаточно высоком уровне прочностных свойств и шлакоустойчивости.

Показатели физико-химических свойств набивной муллитокорундовой массы разработанного состава и образцов, изготовленных из нее: массовая доля Al₂O₃ не менее 87,0 %, SiO₂ 5,0–7,0 %, ZrO₂ 1,0–3,0 %, Fe₂O₃ не более 1,0 %, P₂O₅ 2,5–3,5 %; зерновой состав <3 мм; предел прочности при сжатии после обжига при 1580 °С не менее 80,0 МПа.

Разработанная набивная масса рекомендуется для монолитной футеровки тепловых агрегатов с температурой службы до 1700 °С, в частности, индукционных канальных и тигельных печей, особенно работающих в условиях резкого перепада температур.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail:

ukmiiio@kharkov.ukrtel.net

НИЗКОЦЕМЕНТНАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ ОСНОВНОГО СОСТАВА

© К. т. н. **В. В. Мартыненко** (✉), д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **И. В. Хончик**, **Л. Н. Никулина**
ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» проведены исследования зависимости свойств низкоцементной бетонной смеси основного состава от продолжительности механической активации тонкомолотой составляющей бетонной смеси, вида гидравлически твердеющего вяжущего и диспергирующей добавки. По результатам исследований разработана технология изготовления низкоцементных периклазовых бетонных смесей, содержащих:

– магнезиальный наполнитель, гидравлически твердеющее вяжущее и диспергирующие добавки для изготовления как бетонов, так и обожженных особосложных изделий из них;

– магнезиальный наполнитель, гидравлически твердеющее вяжущее и фосфатную химическую связ-

ку для изготовления безобжиговых бетонных изделий, высушенных и/или термообработанных при 350 °С.

Низкоцементные периклазовые бетонные смеси характеризуются следующими показателями: массовая доля MgO не менее 85 %, CaO 1,5–2,5 %, Fe₂O₃ не более 2,0 %; зерновой состав <6 мм; предел прочности при сжатии образцов из бетона после обжига при 1580 °С (8 ч) 65–72 МПа; температура деформации под нагрузкой 1450–1470 °С; термостойкость 3–5 теплосмен (950 °С – вода); огнеупорность выше 1780 °С.

Разработанные бетонные смеси рекомендуются для монолитной футеровки высокотемпературных агрегатов черной и цветной металлургии, для производства ферросплавов и в цементной промышленности.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail:

ukmiiio@kharkov.ukrtel.net

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, ДЛЯ УСТАНОВОК ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ

© К. т. н. **В. В. Мартыненко** (✉), д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **И. Г. Шулик**, к. т. н. **Т. Г. Гальченко**, **Е. Б. Процак**
ПАО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В ПАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология изготовления и производятся огнеупорные

изделия из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Существенными преимуществами

этих огнеупоров являются их высокая огнеупорность (>2500 °С), стабильность свойств в области температур эксплуатации (до 2350–2450 °С), повышенная устойчивость к сублимации (вследствие близости скоростей испарения Y_2O_3 и ZrO_2 существенного изменения состава материала вплоть до 2500 °С не происходит), низкая теплопроводность, мало изменяющаяся с ростом температуры. Эти характеристики обеспечивают эффективную эксплуатацию этих огнеупоров в промышленных установках выращивания монокристаллов, в том числе лейкосапфиров.

Институт производит изделия из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , различных конфигураций и типоразмеров: в виде крышки, цилиндра, сектора, а также сектора, кольца и диска с замковым соединением, тигля, сегмента и усеченного сегмента, плиты. Эти изделия характеризуются высокими показателями свойств, которые регламентируются требованиями ТУ У 23.2-00190503-405:2015: массовая доля ZrO_2 87–91 %,

Y_2O_3 8–11 %, Fe_2O_3 не более 0,3 %; открытая пористость не более 25 %; предел прочности при сжатии не менее 30 МПа; термостойкость (1300 °С – вода) не менее 3 теплосмен.

Для дальнейшего совершенствования технологии исследовано влияние влажности массы, ее прессуемости и давления прессования на основные показатели свойств сырца и обожженных огнеупорных изделий из плавленного ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . Установлены оптимальные влажность массы и давление прессования, обеспечивающие получение огнеупоров с меньшей на 2–3 % (абс.) открытой пористостью и большим на 11,4 % (отн.) пределом прочности при сжатии. Выполненные исследования позволили усовершенствовать технологию изготовления высокоогнеупорных изделий из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , что обеспечит повышение стойкости изделий в службе и, следовательно, более длительную эксплуатацию высокотемпературных установок.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

РАЗРАБОТКА МАСС ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ФУТЕРОВКИ МГД-ПЕРЕМЕШИВАТЕЛЯ

(✉)

E-mail: kir77766617@yandex.ru

© К. т. н. **И. А. Павлова**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), **Л. Б. Валиева**

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

В металлургии широко используется такой класс магнитогазодинамических устройств, как магнитогазодинамические перемешиватели (МГД-перемешиватели). Индукционное воздействие на расплавленный металл обладает рядом преимуществ: отсутствием прямого контакта с расплавом, простотой управления и малой инертностью. Вместе с тем постоянный рост требований к количеству, стоимости и качеству получаемой продукции вызывает необходимость модернизировать имеющиеся установки. Одним из направлений усовершенствования является компенсация большого технологического зазора между индуктором и расплавом. Ранее была рассмотрена возможность установки вставок из высокотемпературного магнитодиэлектрического композита в футеровку агрегата для повышения воздействия электромагнитного поля на расплав. Исследования показали, что применение таких вставок может повысить эффективность работы перемешивателя почти в 2 раза.

В настоящей работе рассматривается разработка специальной футеровочной массы, из которой могут быть изготовлены вставки, являющиеся продолжением магнитопровода. Были разработаны огнеупорные массы двух видов:

1. Изготовленные методом полусухого прессования.
2. Огнеупорные бетоны.

В массах, полученных методом полусухого прессования, основную часть составляет карбонильное железо, содержание которого колеблется от 47 до 67 %. Для придания пластичности в шихту была добавлена друшковская глина (~30 %), в качестве отошителя был взят шамот (~20 %). Для полусухого прессования в смесь порошков вводили 5 % воды. После формования образцы обжигали.

Учитывая специфичность области применения масс, осознали необходимость определить их электрические и магнитные свойства. Электропроводность исследовали методом импедансной спектроскопии, а относительную магнитную проницаемость — на кольцах методом амперметра-вольтметра. Результаты исследований: электропроводность первой массы $8 \cdot 10^{-4}$, второй $3 \cdot 10^{-3}$ См/м. Относительная магнитопроницаемость первой массы 3,3, второй 9,6.

Вставки были протестированы в лабораторном МГД-перемешивателе. В ходе работы было отмечено, что при введении вставок уменьшается в 2 раза время выравнивания температуры в расплаве. Таким образом, были разработаны массы для вставок в футеровку МГД-перемешивателя, усиливающие воздействие электромагнитного поля на расплав, что сыграет немаловажную роль в производительности и энергосбережении агрегатов для перемешивания расплавов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

✉

E-mail: katstivens@yandex.ru

**ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СОВМЕСТНО ОБЖИГАЕМОЙ КЕРАМИКИ (LTCC)
В ОБЛАСТИ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ**© А. Ю. Павловец¹ ✉, д. т. н. И. Д. Кашцев¹, к. т. н. И. А. Павлова¹,
к. т. н. К. Г. Земляной¹, В. А. Климарев²¹ ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», кафедра химической технологии керамики
и огнеупоров, г. Екатеринбург, Россия² Отдел перспективных разработок и программ парка науки и искусства «Сириус»,
фонд «Талант и успех», г. Сочи, Россия

В настоящее время прослеживается потребность в миниатюризации электронных устройств и увеличении рабочих частот оборудования. Это связано с обширным внедрением в различные устройства модулей связи и позиционирования: GPS, ГЛОНАС, Bluetooth, Wi-Fi и др., а также с увеличением мощностей вычислительной техники. Для поддержания высоких частот требуются новые соответствующие материалы с определенными физико-техническими характеристиками. Традиционная керамика, применяемая для изготовления печатных плат, обладает диэлектрической проницаемостью $\epsilon_r = 10 \div 12$, но из-за высокой температуры спекания может совместно обжигаться только с тугоплавкими проводниковыми составами на основе молибдена и вольфрама. Высокая температура спекания ($T_{сп} \geq 1500$ °C) традиционной керамики и проводниковых составов значительно увеличивает время и затраты на производство электронных устройств.

Одним из технико-экономических направлений в производстве электронной базы различных электронных устройств коммерческого и военного назначения является разработка новых составов и технологий производства изделий, получаемых синтезом керамических материалов при низких температурах путем совместного обжига. Данные технологии относятся к ряду пунктов критических технологий РФ. Применение низкотемпературной совместно обжигаемой керамики «Low Temperature Co-Fired Ceramics» (LTCC-керамики) позволяет получать многофункциональные изделия сложной конфигурации и конструкции с высокой теплопроводностью. LTCC-керамику обжигают при (900 ± 50) °C, что позволяет уйти от применения тугоплавких проводниковых составов и перейти к легкоплавким проводниковым составам на основе серебра ($T_{пл} = 961$ °C), золота ($T_{пл} = 1064$ °C) и др. LTCC-керамика за счет введения в ее состав добавок специальных стекол, спекающих добавок и органического связующего после синтеза обладает высокой прочностью и необходимыми свойствами

для поддержания высоких частот и получения нужной топологии.

Создание и развитие современной технологии изготовления печатных плат на основе LTCC-керамики для РФ является перспективной и актуальной задачей. Важно создать отечественные составы и технологии, поскольку используются преимущественно зарубежные разработки. Применение импортной LTCC-керамики имеет ряд неудобств. Потребителю LTCC-керамика поставляется в «сыром» виде и совместно с проводниковыми составами обжигается непосредственно на заводе-потребителе. Такая керамика имеет ограниченный срок годности (не более 1 года). В рамках гранта «У.М.Н.И.К.» проведены исследования импортной LTCC-керамики марок FerroL8 и DuPont951. Разработана шихта на основе стеклокерамической системы $BaO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$. Исследования LTCC-керамики FerroL8 и DuPont951 показали, что она содержит Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2 и BaO в составе боросиликатного стекла. Размеры зерен в стекле 1–5 мкм. Был проведен также ряд сложных исследований на определение органического связующего. Метод фазового отделения полимерной связки от керамического порошка показал, что полимер является полифталатом или его сополимером. Последующие исследования показали, что в качестве органического связующего в LTCC-керамике можно использовать поливинилбутираль (PVB).

Для изготовления стекла использовали шихту состава $40Al_2O_3-17B_2O_3-36SiO_2-6BaO$. Стекло исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии; была определена температура стеклования ($T_{ст} = 1135$ °C). После исследования импортных составов LTCC-керамики сформулировано техническое задание для получения отечественной LTCC-керамики с целью импортозамещения. Получение LTCC-керамики по предлагаемой технологии позволит уменьшить энергозатраты производства печатных плат с использованием тугоплавких материалов и сократить затраты на приобретение зарубежных материалов и технологии.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

✉

E-mail: pva-vostio@bk.ru

ЩЕЛОЧЕУСТОЙЧИВОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ

© Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын ✉, М. Н. Дунаева

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

В ряде отраслей промышленности футеровка высокотемпературных агрегатов подвергается воздействию щелочных соединений: паров Na_2O , K_2O , карбонатов, сульфатов, сульфидов, силикатов, а также различных органо-минеральных щелочесодержащих соединений,

например адипатов натрия. Крупным потребителем огнеупоров является цементная промышленность, которая использует около 10 % валового объема производимых огнеупорных изделий и материалов различного состава: алюмосиликатных, магнезиальношпинелид-

Температура плавления и объемные изменения продуктов реакции муллита и корунда с K_2O и Na_2O (по А. С. Бережному)

Реакции с корундом	Температура плавления, °С	Изменение объема, %	Реакции с муллитом	Температура плавления, °С	Изменение объема, %
$K_2O \cdot 11Al_2O_3$	1877	+ 14,6	$KAlSiO_4$	1797	+ 9,1
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	2000	+ 19,0	$KAlSi_2O_6$	1686	+ 15,5
KAl_5O_8	1635	+ 3,5	$KAlSi_3O_8$	1150	+ 7,5
$NaAl_5O_8$	1555	10,7	$NaAlSiO_4$	1526	+ 20,0
			$NaAlSi_3O_8$	1118	+ 13,9
			K_2SiO_3	976	+ 10,7
			$Na_2Si_2O_5$	874	+ 3,3

ных, периклазошпинельных и др. В сырьевой смеси для производства портландцементного клинкера всегда содержатся щелочесодержащие примесные минералы различных химических классов: алюмо- и гидроалюмосиликаты, сульфаты, хлориды, карбонаты и др. Кроме того, некоторые виды топлива также являются источником щелочных испарений.

Известно отрицательное воздействие щелочей на износоустойчивость многих огнеупоров. Однако физико-химический механизм щелочного разрушения футеровки вращающихся цементных печей изучен недостаточно. В данном сообщении приведены результаты экспериментальных исследований, проводимых в Инженерном центре ОАО «Динур», высокотемпературной устойчивости к K_2CO_3 , Na_2CO_3 , портландцементному клинкеру и другим реагентам нескольких видов огнеупорных бетонов. Испытания образцов огнеупорных бетонов на устойчивость к поташу K_2CO_3 и другим реагентам выполнено традиционным тигельным способом при 1400 °С в течение более 72 ч. Комплексным изучением тиглей после испытаний установлено, что щелочные оксиды оказывают на ряд огнеупоров двойное разрушающее воздействие: химическое и физическое. Химическое воздействие K_2CO_3 заключается в протекании

химических реакций с образованием в высокоглиноземистом тигле калиевых алюмосиликатов различного состава с температурами плавления от 1150 до 1797 °С (см. таблицу). Еще более интенсивное снижение температуры продуктов реакции корундомуллита (80 % мас. Al_2O_3) наблюдается при взаимодействии с Na_2CO_3 — от 1118 до 1526 °С.

Кроме алюмосиликатных соединений при реакциях муллита с содой и поташом образуются более легкоплавкие щелочные силикаты бинарного состава с температурами плавления 874–976 °С. Из таблицы видно, что все реакции корунда и муллита с щелочными оксидами сопровождаются большим приростом объема — от 3,3 до 20 %. При образовании тугоплавких продуктов синтеза это приводит к значительным внутренним напряжениям и вызывает растрескивание тиглей. Следовательно, оплавление образцов сочетается со структурным растрескиванием.

На основании лабораторных испытаний и литературных данных установлен ряд относительной щелочестойкости огнеупоров: $CaO > MgO > MgAl_2O_4 > ZrO_2 > Si_3N_4 > SiC > CaO \cdot 6Al_2O_3 > Al_2O_3 > 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 > SiO_2$. Для футеровки переходных зон вращающихся печей разработаны поликомпонентные бетонные смеси DinSiC 50LC, DinAZS 50LC, DinBS 61LC.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: pva-vostio@bk.ru

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ОГНЕУПОРОВ

© Д. г.-м. н. В. А. Перепелицын (✉), к. т. н. А. В. Яговцев

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

Анализ многочисленных публикаций зарубежных и отечественных авторов показал, что в последние годы теоретическим вопросам дальнейшего совершенствования огнеупоров не уделяется достаточного внимания. Ранее и в настоящее время создание новых огнеупоров базируется на двух группах теоретических положений: теплофизические и термодинамические свойства тугоплавких соединений. В группе главных теплофизических свойств в первую очередь учитываются температура плавления и огнеупорность материала. Однако если первое свойство является физической константой, то огнеупорность вещества может колебаться в определенных пределах в зависимости от ряда технологических параметров: дисперсности сырья, режимов термообработки, состава газовой атмосферы и других факторов.

Сравнительный анализ службы футеровки в различных тепловых агрегатах показал, что часто более

тугоплавкие минералы с высокой термодинамической прочностью (по величине энергии Гиббса ΔG°) по износоустойчивости заметно уступают менее огнеупорным материалам. Это несоответствие обусловлено тем, что в теории стойкости традиционно игнорировались кристаллохимические параметры тугоплавких минералов. В данном сообщении изложены новые теоретические положения износоустойчивости огнеупоров на основании неразрывной функциональной связи трех факторов: температурного, термодинамического и кристаллохимического. Для прогнозной оценки относительной износоустойчивости огнеупоров в экстремальных условиях службы нами предложен обобщенный единый физико-химический критерий, учитывающий термодинамическую прочность вещества, его кристаллохимические характеристики и температуру плавления. Этот новый комплексный критерий, названный термином

термоэнергоплотность T_d , кДж·град/см³, имеет вполне определенную физико-химическую сущность и представляет собой произведение энергетической плотности вещества (E — энергоплотность) на температуру его плавления $T_{пл}$: $T_d = E \cdot T_{пл} = (\Delta G_T^0/V) \cdot T_{пл} = (\Delta G_T^0 \rho/M) \cdot T_{пл}$, где ρ — истинная плотность, г/см³; M — молярная (для соединений) или атомная (для элементов) масса, соответственно г/моль и г/атом; V — молярный или атомный объем, соответственно см³/моль и см³/атом. Следовательно, износостойчивость огнеупора прямо пропорциональна энергии Гиббса (или атомизации), температуре плавления и обратно зависит от молярного (или атомного) объема.

Для расчета термоэнергоплотности химических элементов и бескислородных соединений с ковалентной и металлической связью в кристаллической решетке вместо энергии Гиббса используем энергию атомизации. Расчеты по приведенной выше формуле позволили установить, что среди всех известных природных минералов и искусственных неорганических соединений наибольшей энерго- и термоэнергоплотностью и температурой стабильности в твердом состоянии обладают алмаз и графит ($T_d \approx 400 \cdot 10^3$ кДж·град/см³) — минералы со 100 %-ной ковалентной связью.

Расчетные значения E_d наиболее доступных сырьевых тугоплавких минералов снижаются в ряду: алмаз, графит С, муассанит SiC, цирконат кальция CaZrO₃, бадделеит ZrO₂, периклаз MgO, корунд Al₂O₃, шпинель MgAl₂O₄, бонит CaO·6Al₂O₃, ларнит β-Ca₂SiO₄, декарбонизованный доломит CaO·MgO, известь CaO, муллит 3Al₂O₃·2SiO₂, форстерит 2MgO·SiO₂, магнезиохромит MgO·Cr₂O₃, циркон ZrO₂·SiO₂, эсколаит Cr₂O₃, кварц SiO₂, лешательерит SiO₂. В первую группу наиболее износостойчивых тугоплавких минералов входят алмаз, графит (первые места по величине термоэнергоплотности), карбид кремния, цирконат кальция, бадделеит, периклаз и корунд, которые являются минеральной основой современных наиболее износостойчивых огнеупоров. Вторая группа менее энергоплотных, но также отно-

сительно износостойчивых минералов представлена шпинелью, бонитом, ларнитом, «доломитом» и известью. Еще в недалеком прошлом смолодоломитовые огнеупоры сохраняли доминирующее положение в футеровке сталеплавильных агрегатов. В настоящее время в ряде стран (Китай, Германия и др.) наблюдается своего рода ренессанс доломитовых (периклазоизвестковых) огнеупоров, но модифицированного композиционного состава. При этом доломитовая и известковая футеровка ($T_{пл}$ соответственно 2370 и 2625 °С) обладает наиболее высокой рафинирующей способностью по отношению к большинству металлов. Расширяется также производство сравнительно новых бонитовых (гексаалюминат кальция) огнеупоров, имеющих ряд лучших служебных свойств, в частности в футеровке сталеразливочных ковшей.

Относительная износостойчивость минералов (материалов) второй группы значительно уступает стойкости огнеупоров первой. Например, показатель шлакоустойчивости муллита примерно в 3–10 раз ниже, чем у корунда одинаковой чистоты и пористости. Аналогичная резкая количественная разница отмечается и у одного из наиболее расплавоустойчивых материалов — диоксида циркония в сравнении с корундом. Скорость растворения последнего в сталерафинировочном шлаке примерно в 3 раза выше, чем у ZrO₂. Менее термоэнергоплотные материалы входят в состав третьей группы (динас и шамот).

На основании расчетных значений термоэнергоплотности можно теоретически рассчитать относительную износостойчивость любого тугоплавкого соединения (минерала), если известны его главные термодинамические и кристаллохимические характеристики ($T_{пл}$, ΔG_T^0 , V). Формула термоэнергоплотности фактически является наиболее достоверной математической моделью относительной стойкости огнеупоров в экстремальных условиях эксплуатации (агрессивные корродиенты во всех агрегатных состояниях, критические температуры, механические и другие воздействия).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: ina.pundiene@vgtu.lt

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦЕНОСФЕР НА СВОЙСТВА ЖАРСТОЙКОГО ЛЕГКОВЕСНОГО БЕТОНА

© Д. т. н. И. Пундиене (✉), д. т. н. И. Пранцкевичене, д. т. н. М. Клигис, д. т. н. Г. Гирскас
Институт строительных материалов Вильнюсского технического университета им. Гедиминаса,
г. Вильнюс, Литва

Модификация свойств жаростойких бетонов подходящими по химическому составу заполнителями на основе отходов наравне с экологическими позволяет решать различные задачи технологии бетонов, в частности регулирования реологических свойств бетонной смеси, снижения расхода цемента, улучшения физико-механических характеристик бетонов. Одним из малоиспользуемых заполнителей в производстве жаростойких бетонов являются алюмосиликатные микросферы — ценосферы, образующиеся наряду с золой в процессе сжигания угля, нефти, древесины, бытовых отходов. Ценосферы образуются в результате грануляции рас-

плава минеральной части углей и раздува раздробленных мелких капель внутренними газами, поэтому имеют низкую насыпную плотность (0,3–0,5 г/см³). Ценосферы обладают уникальными особенностями: низкой теплопроводностью — 0,1–0,2 Вт/(м·К), высоким механическим пределом прочности при сжатии — 20–35 МПа, термической стабильностью (спекание обычно происходит в интервале 1000–1450 °С), устойчивостью к воздействию кислот, агрессивных веществ. Большой интерес представляет использование ценосфер в производстве жаростойких бетонов для улучшения эксплуатационных свойств.

В работе исследовали влияние ценосфер на процесс гидратации глиноземистого цемента и параметры экзотермической реакции. Установлено, что ценосферы, обладая кислотным рН, способствуют торможению гидратации цемента. По сравнению с контрольным количеством ценосфер 5, 10, 15 и 20 % продлевает время экзотермического эффекта на 19,8, 35,8, 63,8 и 81 % соответственно. Пропорционально увеличению количества ценосфер в составе плотность образцов снижается до 41,2 % после обжига при 1200 °С и составляет 1115 кг/м³. По сравнению с контрольным количеством ценосфер 10, 15 и 20 % в составе бетона снижает предел прочности при сжатии образцов

на 13,6, 66,8 и 79 % после твердения и на 0,83, 24,2 и 60 % после обжига при 1200 °С. Добавка ценосфер в количестве 5 % повышает предел прочности при сжатии образцов после твердения на 3,6 % и после обжига при 1200 °С на 40,8 %. Полученные пористые структуры хорошо релаксируют напряжения, возникающие при обжиге, что отражается на усадочных процессах. Максимальное количество ценосфер 20 % снижает усадку до 95 % по сравнению с контрольными образцами после обжига при 1200 °С. По параметрам соотношения прочности образцов к их плотности количество ценосфер 5–10 % в составе является оптимальным.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ЗАЩИТА УГЛЕГРАФИТОВОЙ ФУТЕРОВКИ ОТ ВНЕДРЕНИЯ НАТРИЯ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЕМ

(✉)
E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

© А. В. Сайтов, д. т. н. В. Ю. Бажин (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», Санкт-Петербург, Россия

Одной из главных причин ухудшения работы катодного устройства алюминиевого электролизера и снижения срока его эксплуатации от проектных значений является разрушение углеродной части футеровки вследствие внедрения натрия в кристаллическую решетку углеграфитового материала (УГМ). Проникновение щелочных металлов приводит к разрастанию внутренних напряжений, набуханию, разрыхлению и образованию разрывов с микротрещинами, что создает условия для последующей адсорбции электролита. Практические данные эксплуатации современных алюминиевых электролизеров показывают, что существующие технические решения, направленные на увеличение срока их службы, не находят широкого промышленного применения ввиду сложности их внедрения и экономической нецелесообразности. Выполненные ранее исследования влияния литиевых добавок на стойкость угольной подины к проникновению натрия не привели к разработке конкретных технических решений для их целеполагающего воздействия, что и создает новое направление научной деятельности, послужившее основой для выполненных исследований.

Для разработки технологии проводили опыты в электрохимической ячейке с обратной полярностью. Результаты модифицирования парами лития УГМ показывают, что при одинаковых условиях проведения эксперимента содержание натрия в углеграфитовом образце, прошедшем предварительную обработку парами лития и выдержанном в электролите при различных температурах, на 40–50 % меньше, чем в углеграфитовом образце без защитного интеркаляционного слоя. Это указывает на положительный эффект взаимодействия атомов лития со слоями и решеткой графитированной части, который сопровождается структурными изменениями поверхности образцов в течение заданного интервала времени.

Установлено, что проникновение натрия в углеграфитовый материал носит диффузионный характер, подчиняющийся второму закону Фика. Полученные в результате расчетов коэффициенты диффузии натрия по второму закону Фика для различных условий экспе-

римента показывают, что при повышении температуры и времени их значения увеличиваются. По сравнению со стандартным образцом коэффициент диффузии натрия при взаимодействии расплава с обработанным углеграфитовым образцом снижается почти в 2–3 раза. Термодинамические расчеты доказывают, что поток частиц в химическом поле определяется не градиентом их концентрации, а изменением их химического потенциала. В исследуемой системе атомы углерода образуют плотноупакованную и высокоупорядоченную кристаллическую решетку, поэтому это структурное состояние не способствует активной диффузии натрия. Несмотря на это, атомы натрия внедряются в междоузлия кристаллической решетки, образуя сильную разупорядоченную систему, что является фактором образования высокой диффузионной подвижности. Таким образом, в результате локальных сдвигов создаются условия для высоких диффузионных потоков, которые проникают через жесткий каркас подрешетки базисного вещества УГМ — графита.

Для объяснения механизма взаимодействия натрия с поверхностью углеграфитового образца при заданных температурных и временных интервалах в расплаве определены значения энергии активации процесса диффузии натрия в стандартный углеграфитовый образец ($E_a = 108$ кДж/моль), а также процесса диффузии натрия в обработанный литием углеграфитовый образец ($E_a = 166$ кДж/моль). Рассчитанные значения энергии активации процессов диффузии натрия доказывают, что диффузия натрия в углеграфитовые материалы помимо массопереноса имеет характер химической диффузии. Энергия активации процесса диффузии натрия в обработанный углеграфитовый образец в 1,5 раза больше, чем энергия активации диффузии натрия в стандартный образец, что предполагает наличие интеркалированных соединений типа LiC_x после обработки и необходимость преодоления этих связей во время диффузии.

Проведенные тестовые испытания УГМ создают предпосылки для разработки технологии защиты поверхности подины от проникновения натрия в процессе электролиза криолит-глиноземных расплавов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail: dina-brazhnik@ukr.net

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ
ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ
В ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРАХ**© **Д. Т. Н. Г. Д. Семченко**, д. т. н. **Г. Н. Шабанова**, к. т. н. **Д. А. Бражник** (✉), **Е. Е. Старолат**,
И. Н. Рожко, **Л. В. Руденко**Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, г. Харьков, Украина

Развитие и внедрение новой техники, потребляющей высокотехнологичные материалы в условиях современной быстро развивающейся черной металлургии, определяют разработку и применение новых, прогрессивных материаловедческих решений по конструированию огнеупорных материалов для высокотемпературных металлургических агрегатов. Повышение эффективности использования периклазоуглеродистых огнеупоров достигается чаще всего подбором фракционного и фазового составов, в том числе образованием наночастиц или усовершенствованием процесса смешения компонентов шихты.

Авторы исследовали возможность уплотнения углеродной связки путем самоармирования наночастицами антиоксиданта, который синтезируется из компонентов модифицированной фенолформальдегидной смолы, что способствует упрочнению и увеличению износостойкости периклазоуглеродистых огнеупоров в условиях эксплуатации. Исследовали возможность модифицирования фенолформальдегидной смолы при изготовлении шихтовой смеси с органо-неорганическими комплексами — этилсиликатом, его гидролизатом, смесью гидролизата и хлорида никеля или оксалата никеля. В

качестве антиоксиданта в смеси вводили традиционно применяемый алюминий. По результатам рентгенофазового анализа установлено присутствие углерода во всех материалах, но при этом наименьшее его количество наблюдается в материалах, модифицированных оксалатом никеля.

Авторы отмечают, что модифицирование фенолформальдегидной смолы элементоорганическим соединением совместно с введением в шихтовую смесь антиоксиданта алюминия является наиболее эффективным для защиты углерода при необходимости большей степени его коксования. В случае необходимости образования в составе периклазоуглеродистых материалов β -SiC, синтезирующегося из фенолформальдегидной смолы и этилсиликата и являющегося также антиоксидантом, наиболее эффективно использовать в качестве модификатора фенолформальдегидной смолы гидролизанный этилсиликат. Отмечается, что введение и смешение хлорида никеля с гидролизатом этилсиликата способствует образованию большего количества β -SiC и одновременно снижает содержание свободного углерода, что связано, по мнению авторов, с потерями, идущими на образование β -SiC.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

(✉)

E-mail:
victoriano090691@gmail.com**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
ШЛАКА И ФУТЕРОВКИ КИСЛОРОДНОГО КОНВЕРТЕРА**© **В. О. Синельников**^{1,2} (✉), д. т. н. **Д. Калиш**¹¹ «AGH» Научно-технический университет, кафедра формовочных материалов, технологий формы и литья цветных металлов, г. Краков, Польша² Магнетитовый завод «ROPCZYCE» S. A., Исследовательский центр развития керамических материалов, г. Ропчице, Польша

Проблемы конвертерного производства известны давно. Среди них одной из главных является повышение стойкости футеровки и увеличение энергоэффективности конвертерного процесса с одновременным уменьшением эксплуатационных затрат. Одной из технологий, позволяющих экономить на перефутеровке конвертера и вместе с тем избавляться от проблем, связанных с переработкой отходов, является раздувка остаточного шлака для нанесения защитного гарнисажа на футеровку конвертера. Освоение этой наукоемкой технологии растянулось на годы, но и сейчас нельзя говорить о сверхуспешности применения этой технологии. Особенно это касается стран бывшего СНГ, где максимальная стойкость футеровки без ее замены никогда не превышала 8,5 тыс. плавков (для сравнения: в Польше этот показатель никогда не превышал 4,5 тыс. плавков). Однако следует отметить, что на металлургических предприятиях США, Китая, Японии стойкость без перефутеровки конвертера достигает 60 тыс. плавков.

Настоящая работа выполнена в 2 этапа. Авторами работы были получены фрагмент футеровки кислородного конвертера, взятого на одном из металлургических комбинатов Украины, а также фракции шлака в твердом состоянии до его модификации перед раздувкой. Перед проведением исследования фракция шлака была подвергнута детальному дроблению в шаровой мельнице до пылеобразного состояния, затем был однократно проведен спектральный анализ (XRF-анализ) на рентгенофлуоресцентном анализаторе Twin-X. Его результаты дали возможность получить реальный химический состав немодифицированного шлака перед его раздувкой в кислородном конвертере. Второй этап работы — исследование фрагмента футеровки кислородного конвертера (после ~ 4 тыс. плавков), на котором проводили операции по раздувке шлака. Результаты исследований на сканировом микроскопе Philips XL30, оснащенном рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments,

позволили определить химический состав футеровки 350-т конвертера, проанализировать полученные экспериментальные данные, а также сравнить результаты

физического исследования и математического моделирования химических составов шлака и футеровки, которые были проведены авторами ранее.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

СОЗДАНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЙСТЫХ ОГНЕУПОРОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПЕНОМАССУ ЭЛЕКТРОГИДРОТЕПЛОСИЛОВЫМ ПОЛЕМ

(✉)
E-mail: sersok_07@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉)
ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Москва, Россия

Пеноспособ технологически обусловлен повышенным количеством воды затворения, необходимой для получения однородной массы. Традиционное теоретическое воззрение на сушку пеномасс как на процесс удаления воды затворения только испарением привело к весьма продолжительному циклу сушки.

Предложен иной подход к решению этой проблемы, основанный на гипотезе интенсивного удаления избыточной влаги не испарением, а принудительным отжатием при теплосиловом воздействии на пеномассу, заключенные в жестком перфорированном объеме. В этом случае определяющей становится не начальная влага, а оставшаяся после ее удаления. Метод позволяет совместить в одной операции ряд процессов: уплотнение минеральных частиц смеси, удаление излишней влаги, выштамповывание любого профиля изделия, обеспечение четких граней, не требующих шлифовки и обрезки. Выдвинута концепция о потенциальной энергии пеносистемы, заложенной природой, которая позволяет ей самоуплотняться в замкнутых перфорированных объемах и удалять механически связанную влагу при комплексном воздействии на нее гидротеплосилового поля.

Суть способа заключается в следующем. Пеномасса заливается на полный объем в замкнутую перфорированную форму и подвергается электропрогреву пластинчатыми электродами, расположенными на противоположных гранях. Это наиболее мобильный и регулируемый способ обогрева массы, при котором происходит ее быстрый и равномерный прогрев по всему объему. Пеномасса является трехфазной системой. Плотность этих фаз различается не менее чем на два математических порядка. Если эту систему нагревать, то она проявит активность, расширяясь и увеличиваясь в объеме. Объемное расширение газообразной фазы (составляющей до 80 % объема пеномассы) в 300–400 раз больше твердой и в 50–60 раз жидкой. Теплота, сообщаемая пеносистеме электрическим током, превращает воздушные ячейки из пассивных в активные компоненты, вызывая внутреннее избыточное давление в замкнутом объеме. Вязкость воды снижается почти на 80 %, а сила поверхностного натяжения на 19 %. Такое изме-

нение свойств воды способствует влагоотдаче. Жидкость начинает искать выход и уходит через перфорацию формы. Фильтрат покидает форму, на такой же объем уплотняются минеральные компоненты, растет их концентрация в мембранах. Самые тонкодисперсные фракции в фильтрате выносятся на грани сырца, образуя плотный и прочный слой («зона подкрепления»), повышающий прочность изделия после сушки и обжига.

Для проведения экспериментов использовали пенообразователи различного генезиса, переменного состава и концентрации. Подобран пенообразователь наиболее устойчивой к коалесценции пены в процессе теплосиловой обработки. В значительной мере свойства пенолегковесного материала зависят от интенсивности и продолжительности теплосиловой обработки. Процесс самоуплотнения происходит в две стадии: начальную, когда под воздействием расширения газовой фазы в массе исчезают пустоты, и завершающую, когда происходят уплотнение массы и выжимание физически связанной влаги. Оптимальное электрическое напряжение электрообработки пеномассы составляет 80 В. При этом внутри массы должна поддерживаться температура 55–57 °С. В случае излишней передачи тепла может наступить перегрев массы с переходом воды в пар и ее оседание. После окончания электропрогрева сырец еще находится в обжатом состоянии. Для релаксации напряжений предусматривается выдерживание его в форме. Короткое теплосиловое воздействие на пеномассу позволяет ей быстро набирать структурную прочность, необходимую для немедленной распалубки. Затем равномерно прогретый сырец на поддоне отправляется на короткую сушку. Весь цикл формования от заливки массы до выхода сырца из щелевого сушила длится 3–4 ч, тогда как по существующим технологиям он занимает несколько суток. Предлагаемый способ с соответствующими коррективами может быть применен для любого вида огнеупорного сырца.

По результатам сравнения микро- и макропористости можно сделать вывод, что основной объем пор пенолегковесного материала находится в интервале от 0,6 до 1,1 мм.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ВЫБОР ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

(✉)
E-mail: sokolov235@yandex.ru

© Д. т. н. **В. А. Соколов**¹ (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**¹, к. т. н. **М. Б. Ремизов**², к. т. н. **П. В. Козлов**²
¹ ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск, Россия
² ФГУП ПО «Маяк», г. Озерск, Россия

Остекловывание в ваннах электрических печах является единственным общепризнанным промышленным

методом утилизации жидких высокоактивных отходов (ВАО). Применение высокопроизводительных печей

типа ЭП-500 при остекловывании ВАО, а также разработка малогабаритных удаляемых печей типа ЭП-20/50 связаны с выбором эффективных огнеупорных материалов. Учитывая высокие требования надежной и длительной эксплуатации электроплавильных устройств, главным требованием к огнеупорам, контактирующим с расплавленной стекломассой, является их максимальная коррозионная стойкость. Коррозионная стойкость огнеупорных материалов зависит от состава расплавленной стекломассы и температуры варки, а также от электрического сопротивления огнеупоров.

На отечественных и зарубежных ваннах электрических печей для иммобилизации отходов высокого уровня активности в основном используются боросиликатные и алюмофосфатные стекла. Хотя температура варки алюмофосфатных стекол (900–1000 °С) ниже температуры варки боросиликатных стекол (1150–1250 °С), они обладают более высоким коррозионным воздействием на огнеупорные материалы. Мировая практика эксплуатации электрических печей остекловывания ВАО с использованием этих стекол показывает, что самым оптимальным является применение плавнелитых бадделеитокорундовых и хромсодержащих огнеупоров. Из-за отсутствия отечественного промышленного производства плавнелитых хромсодержащих огнеупоров в России используют только плавнелитые бадделеитокорундовые огнеупоры типа Бк-33. Однако значительные преимущества в коррозионной стойкости хромсодержащих огнеупоров по сравнению с бадделеи-

токорундовыми делают их наиболее перспективными при проектировании и строительстве новых электрических печей остекловывания ВАО.

Анализ состояния огнеупоров после промышленной эксплуатации печи ЭП-500 выявил ряд конструктивных элементов кладки (перегородка, порог), подверженных наиболее интенсивному износу. Эти элементы должны быть выполнены из огнеупоров с максимальной коррозионной стойкостью.

В последние годы в Российской Федерации для варки агрессивных минеральных расплавов при высоких температурах разработан ряд плавнелитых (хромалюмоцирконовых, хромкорундовых и шпинелидных) огнеупоров с содержанием Cr_2O_3 от 20 до 85 %. Комплексными исследованиями в расплавах боросиликатных и алюмофосфатных стекол при 1000–1250 °С определены составы хромсодержащих огнеупоров с коррозионной стойкостью, значительно превышающей стойкость плавнелитых бадделеитокорундовых.

Важнейшей характеристикой огнеупорных материалов футеровки электрических печей, влияющей на их электрокоррозию, является электрическое сопротивление. Поэтому для рациональной раскладки различных типов огнеупоров в электрических печах остекловывания ВАО проведен анализ электрофизических параметров огнеупорных материалов и расплавленных стекол при температурах варки. Даны рекомендации по использованию плавнелитых хромсодержащих огнеупоров в различных узлах стекловаренной печи.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

✉

E-mail: amstolin@ism.ac.ru

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ПЛИТ И СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДАМИ СВС

© Д. ф.-м. н. **А. М. Столин** ✉, к. т. н. **П. М. Бажин**

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

Обнаружение и изучение в 60-х годах XX века феномена твердофазного горения и создание новой технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволили принципиально по-новому подойти к проблемам технологии получения изделий из порошков тугоплавких соединений. Появилась возможность разработки новых методов, сочетающих процессы горения с использованием тепла этой реакции и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения. Эти методы, обеспечивающие синтез материала и получение изделий в одной установке, обещают перспективу: они экономичны, создают возможность получения изделий нужного профиля и размера с минимальными затратами материала, просты в технологическом плане. Использование этих методов позволяет за десятки секунд (вместо часов, как в порошковой металлургии) проводить синтез материала из порошков исходных компонентов и формовать изделие в одну технологическую стадию.

Новые возможности при получении изделий из порошков тугоплавких неорганических соединений открываются при использовании совместного действия

высокотемпературного сдвигового деформирования и давления в процессе СВС. Эта идея была использована в методе свободного СВС-сжатия. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (10–50 МПа) без использования специальных пресс-форм. Это является важным преимуществом метода свободного СВС-сжатия при получении крупногабаритных огнеупорных плит и пластин.

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных компактных плит размерами более 100 мм из порошков тугоплавких неорганических соединений из материала на основе диборида титана. С этой целью использовали гидравлический пресс усилием 120 кН, что в 166 раз меньше усилия прессы, используемого ранее для СВС-прессования крупногабаритных изделий (20 МН). Проведены материаловедческие исследования полученных пластин, изучены их физико-механические свойства, а также показано, что полученный материал обладает термостабильностью при температуре до 1100 °С.

К преимуществам метода свободного СВС-сжатия можно отнести использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, способствующих «залечиванию» макротрещин в деформированном материале. Во время этого процесса материал подвергается сдвиговому деформированию, возможность которого базируется на способности горячей массы синтезированного продукта к макроскопическому течению. Для СВС-материалов такая деформация может осуществляться

лишь в характерном температурном диапазоне от температуры горения до температуры живучести, выше которой материал обладает еще способностью к пластическому деформированию, а ниже затвердевает и теряет свои пластические свойства. Полученные результаты позволяют по-новому подойти к решению проблем получения слоистых композиционных материалов и огнеупорных плит различной геометрии в условиях сочетания процессов СВС и сдвигового высокотемпературного деформирования.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ РЕСУРСЫ ПРОДЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: SPBGTI-Suvorov@yandex.ru

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

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Появление новых видов огнеупоров, расширение их ассортимента, повышение ресурсной надежности эксплуатации высокотемпературных агрегатов, конструкций, устройств достигаются при комплексном регулятивном управлении параметрами, влияющими на физико-технические свойства материалов и конструкционные характеристики технических объектов, выполненных с применением огнеупорных материалов и изделий, которые обеспечивают противостояние факторам физических, химических, термомеханических, тепловых нагрузений, характеризующихся величиной и интенсивностью воздействия. Ресурсные возможности огнеупорного материала не могут быть установлены определением характеристик, которые предназначены для оценки качества материалов с использованием простых свойств (например, прочности, пористости и др.), а также сложных — шлакоустойчивости, термостойкости, поскольку их измерение проводят в условиях и при параметрах, существенно отличающихся от условий эксплуатации. Ресурсные возможности материала определяются сопротивлением разрушению функционально обусловленных связей в периоды его нагружения, что сопровождается деградацией структурных связей и даже разрушением материала изделия при превышении нагрузок выше критических, а в длительном периоде и при меньших нагрузках из-за деградации и старения материала.

Применение комплексного подхода к модели торможения износа футеровки кислородного конвертера ПАО «Северсталь» позволило выявить потенциально скрытые источники ускоренного разрушения футеровки конвертера за счет возникновения, накопления и локализации термомеханических напряжений, провоцирующих непрерывное фрагментирование огнеупорного материала, развитие трещин, скалывание и шелушение. Показано, что торможение развития таких процессов зависит от возможности регуляции воздействий вихревых шлакометаллических потоков на футеровку в периоды продувки и додувки, подачи нормированного количества флюсов для снижения

химической активности воздействующего на огнеупор шлака при концентрации MgO до 12–14 % в навесном шлаке.

Реализация подхода к формированию огнеупорного материала с лабильной структурой, подстраивающей состояние структуры под условия внешнего нагружения, осуществлена разработкой муллитокорундового материала с коэффициентом термического расширения, приближающимся к нулю в интервале температур до 1100 °С. Материал сохраняет постоянный модуль упругости при пористости 4–8 %, выдерживает более 26 стандартных теплосмен без изменений характеристик прочности, модуля упругости, пористости, его температура эксплуатации до 1200 °С.

Проведено экспериментальное исследование параметров регулятивного подхода торможения газификации карбонированных шпинельнокорундовых огнеупоров с содержанием углерода 5,0, 7,0, 8,5, 9,0, 10,0 и 12,5 мас. %, которое позволило провести сопоставление и индикацию изменения свойств огнеупоров от происходящей газификации углерода в контролируемых условиях, в восстановительной, окислительной и нейтральной средах в широком диапазоне температур (300–1730 °С) и экспозициях от 4–6 ч (в лабораторных условиях) до 100 ч в промышленной туннельной печи (1530 °С).

Разработан огнеупор, химический и фазовый составы которого участвуют в образовании на горячей стороне рабочего слоя футеровки ковша стекловидной пленки, контролирующей выгорание углерода до 60–65 % от введенного количества; наблюдается образование зоны толщиной 2–4 мм, плотно примыкающей к защитному слою.

Разработан карбонированный шпинельнокорундовый малоуглеродистый (5,8 % C) огнеупор для рабочего слоя футеровки ковшей для приемки и переработки базовых конвертерных плавок металла в марочную сталь. Малоуглеродистые шпинельнокорундовые огнеупоры с 5–7 % углерода, открытой пористостью до 6 %, пределом прочности при сжатии не менее 60 МПа, при изгибе

15,2 МПа (при 1300 °С), теплопроводностью 5,8 Вт/(м·К), с преобладанием пор (85 %) размерами менее 5 мкм, с температурой начала деформации выше 1730 °С, с самоорганизующимся стекловидным слоем (толщиной 1–3 мм), формирующимся в условиях эксплуатации и сохраняющим от выгорания до 75 % углерода от введенного

количества, при износе 0,4–0,5 мм/плавку применяются в зоне футеровки стены ванны 400-т ковша при выработке за 110 плавов 20–30 % толщины рабочего слоя. Огнеупоры потенциально перспективны для гарантируемой эксплуатации футеровки ковша в испытанных зонах до 150 плавов (возможно, более).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РЕГУЛЯТИВНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ КАРБОНИРОВАННЫХ ШПИНЕЛЬНОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

(✉)

E-mail: SPBGIT-Suvorov@yandex.ru

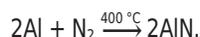
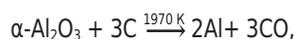
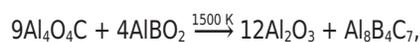
© Д. т. н. С. А. Суворов (✉), к. т. н. В. В. Козлов, к. т. н. Н. В. Арбузова

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

При исследованиях огнеупорных оксидных материалов с содержанием углерода до 40 мас. % установлено влияние свойств исходных оксидных компонентов и графитов, их существенного и гранулометрического составов, параметров технологии (вещественного, зернового составов, уплотнения и т. д.) на физико-технические свойства сырца изделий. Достигнутые высокие показатели свойств в основном отвечают требованиям потребителя. Вместе с тем развитие инновационных технологий, марок сталей по составу и свойствам, свободных от неметаллических загрязнений, повышает требования к свойствам и качеству огнеупоров.

Рассматриваются результаты проведенных экспериментальных и термодинамических исследований химических и фазовых преобразований в разрезах системы Al_2O_3 – MgO – C – B – Al – O_2 – N_2 с различным окислительным, восстановительным и нейтральным потенциалом. Установлены образование и сосуществование фаз в твердом состоянии и состоянии пара. Реакции взаимодействия корунда и углерода сопровождаются образованием газов в продуктах обжига в интервале 20–2250 °С, что создает противодействие поступлению в объем карбонированного материала воздушной среды. Образующиеся в твердом состоянии фазы участвуют в синтезе карбидных, оксикарбидных или боркарбидных фаз:



Применительно к выявлению действия антиокислительных добавок в продуктах обжига в диапазоне 300–1600 °С в восстановительной среде и 1300–1500 °С в окислительной среде исследовано изменение газового состава композиции корунда и углерода (графита) с добавками V_4C , Al_4C , B_2O_3 , B , Al . До 300 °С изменений фазового состава не происходит. При 1000 °С в восстановительной среде при введении порошка $Al_{мет}$ образуется Al_4C_3 , а при введении $Al_{мет}$ и аморфного бора

— V_4C и Al_4C_3 . В окислительной среде при 1530 °С полностью выгорает углерод, а карбидные фазы, содержащие Al и B , окисляются до Al_2O_3 и $AlBO_2$. Количество образующегося Al_4C_3 в карбонированном огнеупоре при взаимодействии $Al_{мет}$ с углеродом (при содержании в составе 3–5 мас. % Al), по рентгенографической оценке, составляет 4–9 мас. %.

Для повышения шлакоустойчивости, предотвращения фильтрации шлака в объем огнеупора в его состав вводят магнезиальноглиноземистую шпинель в количестве 5–10 %. Итоговый состав шпинельнокорундового карбонированного огнеупора (ориентировочно), мас. %: Al_2O_3 84–94, $MgAl_2O_4$ 5–14, углерод до 1. До 1300 °С в огнеупоре присутствует 4–6 % Al_4C_3 . Выше 1530 °С Al_4C_3 в окислительной среде трансформируется в Al_2O_3 , а при введении в состав периклаза — в $MgAl_2O_4$.

Выгорание углеродистой составляющей матричной связки и графита сопровождается нарастанием пористости и снижением прочности. При 1200–1350 °С в условиях ограниченного объема воздуха в порах создаются благоприятные условия для газотранспортных реакций образования неизометрической игольчатой формы карбидных и оксикарбидных фаз Al_4C_3 и Al_4O_4C , повышающих высокотемпературную прочность при изгибе. Выше 1400 °С происходит переход игольчатых форм кристаллических фаз в изометрическую форму. Экспериментально определено, что наиболее эффективной добавкой, сдерживающей выгорание углеродной фазы огнеупора, превосходящей результат с V_4C , является комплексная добавка $Al_{мет}$ и аморфного бора, который выше 1300 °С в восстановительных условиях образует V_4C высокой дисперсности.

Термостойкость карбоксилированных корундовых огнеупоров скачкообразно возрастает в 2 раза и более при введении не более 5 % углерода. Использование в технологии карбоксилированных корундовых и шпинельнокорундовых огнеупоров сырца (прессовки) с низкой кажущейся плотностью, повышенной (>12 %) открытой пористостью, дискретного зернового состава приводит к повышению газопроницаемости и фильтрации шлаков, повышенному выгоранию углерода в

огнеупоре. Карбонированные шпинельнокорундовые огнеупорные изделия характеризуются высокой термостойкостью (25–45 стандартных теплосмен), что достигнуто регулятивным нормированием количества и соотношения шпинельной и углеродистой фаз в огнеупорном материале.

В опытной промышленной партии изделий карбонированного шпинельнокорундового состава (при паспортизации достигнутых свойств) установлены

следующие значения показателей: пористость 4–6 %, предел прочности при сжатии 70–80 МПа, содержание углерода 5,5 %, термостойкость до 25 теплосмен, температура начала деформации выше 1730 °С. Свойства фаз Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, MgO , C , Al_4C_3 , V_4C позволяют создавать их сочетания и организацию в структуре для улучшения физико-технических свойств огнеупоров, соответствующих возрастающим требованиям к условиям службы в тепловых агрегатах.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ФОР-ОПЫТ ПО СТАБИЛИЗАЦИИ АНАТАЗА TiO_2 Cl -ИОНОМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИЗ $TiCl_4$

(✉)

E-mail: bazhin-alfoil@mail.ru

© С. Н. Фёдоров¹, д. т. н. В. Ю. Бажин² (✉), В. В. Васильев¹, Р. В. Куртенок¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», кафедра металлургии, Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», кафедра автоматизации технологических процессов и производств, Санкт-Петербург, Россия

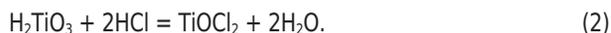
Диоксид титана широко используется как материал для газовых сенсоров, диэлектрической керамики, в качестве белого пигмента в красителях. Заслуживает внимания использование TiO_2 в качестве функциональной керамики со свойствами фотокаталитических материалов. Поскольку в природе TiO_2 кристаллизуется в форме анатаза, рутила и брукита, которые являются широкозонными полупроводниками, представляет интерес использование различных форм TiO_2 в токопроводящей керамике или огнеупорах. Благодаря сочетанию электрических и оптических свойств наибольший интерес представляет именно анатазная форма диоксида титана, структура которого постепенно переходит в рутильную модификацию, теряя свои фотокаталитические свойства. Свежеосажденный гидратированный TiO_2 обладает большой адсорбционной способностью как к катионам, так и к анионам. При этом содержание примесей в TiO_2 зависит от pH среды при осаждении, а также от природы самого концентратора и исходного соединения титана. Поэтому существует принципиальная возможность модификации TiO_2 или допирования различными анионами с целью регулирования его перехода в другие модификации. Учитывая известные работы Т. А. Седневой, Э. П. Локшина, А. Т. Беляевского, В. Т. Калининкова, А. N. Banerjee, Н. Wang, J. P. Lewis, которые использовали различные модифицирующие агенты, провели исследовательские работы по введению новых типов прекурсоров и отдельных реагентов в различных сочетаниях и условиях.

Фор-опыт заключался в реализации гидролиза тетрахлорида титана в дистиллированной воде:



с последующим интенсивным нагревом допированного Cl -ионом TiO_2 для сохранения стабильности анатаза при росте температуры.

Таким образом, образованная метатиновая кислота по реакции (1) будет реагировать с соляной кислотой с получением комплекса $TiOCl_2$:



После сушки образцов при 80 °С проведен их обжиг в муфельной печи для определения воздействия термического влияния на анатаз–рутил-трансформацию (АРТ). Анализ полученных образцов был проведен на рентгеновском дифрактометре XRD-7000s, излучение $Cu K_{\alpha}$. Сравнивая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что предложенная методика допирования может быть реализована в полном объеме, поскольку АРТ замедляется в допированном Cl -ионом TiO_2 до 600 °С. Доказана перспективность использования этого модифицирующего агента, учитывая полученные результаты по реакции гидролиза (1) при образовании комплекса $TiOCl_2$ по реакции (2), без использования дополнительных прекурсоров в реакционной смеси. Доказано, что при 800 °С исходный TiO_2 и допированный Cl -ионом имеют рутил-модификацию, что указывает на неполный объем допирования по предложенному методу.

АДДИТИВНАЯ ПЕЧАТЬ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАОЛИНИТОВЫХ ГЛИН

(✉)
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

© Д. Т. Н. М. С. Чепчуров¹, Д. Т. Н. Е. И. Евтушенко¹, Н. М. Горбунова², К. Т. Н. В. А. Дороганов¹ (✉),
О. В. Дороганова¹, В. А. Локтионов¹

¹ ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова»,
г. Белгород, Россия

² ФГАОУ ВО «Белгородский национальный исследовательский университет», г. Белгород, Россия

Аддитивные технологии (технологии послойного синтеза) сегодня одно из наиболее динамично развивающихся направлений «цифрового» производства. Они позволяют на порядок ускорить опытно-конструкторские работы, направленные на решение задачи подготовки производства, а в ряде случаев уже активно применяются и для производства готовой продукции. По оценкам экспертов, цифровое производство сменит в ближайшие 10 лет некоторые виды массового производства, особенно с высокой конечной стоимостью продукта. Уникальные возможности аддитивного производства обеспечивают повышение коэффициента использования материалов, высокую точность размеров изготавливаемых изделий без их механической обработки, позволяют снизить себестоимость конечного изделия, обеспечивают возможность создания изделий со сложной формой или даже невозможной в обычном производстве конфигурацией и т. д.

В настоящее время существует ряд способов аддитивной печати с помощью 3D-принтеров, среди которых самым распространенным является метод, основанный на экструзии формовочной системы. В качестве исходных материалов для печати используют органические (полимерные) и неорганические вещества, которые позволяют получать изделия различного назначения. В связи с высокой стоимостью полимерных материалов их широкое распространение ограничено, особенно при производстве изделий большого размера. В этой связи при крупномасштабном производстве более перспективными являются материалы на основе смесей, в которых основными компонентами являются неорганические вещества природного (глина, каолины, щебень, песок и т. д.) и искусственного (различного рода гидравлические вяжущие, шамот и т. д.) происхождения. При рациональном подборе исходных сырьевых компонен-

тов (огнеупорные наполнители, каолиновые глины или глиноземистые цементы) аддитивная технология может найти широкое применение в огнеупорном производстве. Так как при формировании огнеупорных масс в аддитивном производстве предполагается использовать экструзионный метод, то успешная работа во многом зависит не только от типа применяемого оборудования, но и от правильного подбора и реологических свойств сырьевой смеси. В этой связи цель данной работы — исследование реотехнологических характеристик формовочных систем на основе чистых огнеупорных глин с последующим моделированием режимов подачи и укладки применительно к аддитивным технологиям.

В качестве исходного сырья были использованы огнеупорные глины Нижне-Увельского, Латненского и Дружковского месторождений преимущественно каолинового состава. Для определения реотехнологических характеристик пластичных масс на основе исследуемых глин применяли пластометр конструкции Д. М. Толстого и конический пластометр Ребиндера. Установлено, что наиболее приемлемыми для аддитивной печати являются глины, характеризующиеся пластической вязкостью в диапазоне от 260 до 3000 МПа·с при влажности 22–38 %. Определены минимальные и максимальные значения массовой скорости подачи формовочной смеси в зависимости от ее плотности и давления подачи. Установлена закономерность подачи материала соплом рабочего органа в зону формирования изделия, учитывающая модель траектории перемещения рабочего органа и деформацию формовочной системы и позволяющая определить скорость перемещения рабочего органа в зависимости от скорости подачи материала.

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

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА КОМПОЗИТОВ А359/SiC, ПРИМЕНЯЕМЫХ В АВТОМОБИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

(✉)
E-mail: essam@misis.ru

© Э. А. М. Шалаби (✉), А. Ю. Чурюмов

ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», кафедра металлургии цветных металлов, Москва, Россия

Термический анализ широко применяется в литейной промышленности для контроля качества расплава перед разливкой. В данной работе для композитов А359/SiC выполнили термический анализ для оценки характеристик эвтектики. Исследовали влияние разных скоростей охлаждения на эвтектику, для фиксирования разных скоростей образцы отливали в различных металлических формах. В центр образцов помещали

термопары, с помощью которых регистрировали кривые охлаждения. Анализ характеристик эвтектики показал признаки недостаточного охлаждения и вторичного нагревания. Результаты показали, что скорость охлаждения сильно влияет на наблюдаемые свойства эвтектики. Для определения температуры плавления эвтектики использовали дифференциальный термический анализ.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**РОЛЬ НИТРИДА ФЕРРОСИЛИЦИЯ В ПОВЫШЕНИИ
СТОЙКОСТИ ЛЕТОЧНЫХ МАСС**

(✉)

E-mail: mirmey@ya.ru

© И. М. Шатохин¹, Э. М. Манашева², д. т. н. М. Х. Зиатдинов¹, к. т. н. И. Р. Манашев¹ (✉)¹ ООО «НТПФ «Эталон», г. Магнитогорск, Россия² ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

В настоящее время нитрид ферросилиция (FeSi_3N_4) регламентируется в составах леточных масс всех ведущих производителей. Причем его концентрация строго зависит от вместимости домны — для крупногабаритной печи предлагается леточная масса с высоким содержанием FeSi_3N_4 . В то же время механизм влияния нитрида ферросилиция на свойства леточной массы до конца не изучен. Длительное время считалось, что влияние нитрида кремния аналогично влиянию карбида кремния: так как их огнеупорные свойства близки, они дополняли друг друга. Однако проведенные исследования показали, что, не исключая роли нитрида кремния, основной механизм его влияния на свойства леточной массы несколько иной. Для изучения и научного обоснования этого механизма в условиях НТПФ «Эталон» были изготовлены образцы леточных масс на основе базовой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--SiC--C}$, в которую дополнительно вводили от 0 до 15 % FeSi_3N_4 в виде упрочняющей добавки марки NITRO-FESIL® TL.

Экспериментальную часть работы проводили в доменном цехе Магнитогорского металлургического комбината. Для максимального приближения к реальным условиям опыты проводили в условиях действующего производства по следующей методике: на литейном дворе готовили песчаные лунки, в которые помещали сформованные образцы. Во время выпуска образцы

каждого состава заливали чугуном (сбоку и сверху); аналогично другую партию образцов каждого состава заливали выпущенным шлаком. После остывания образцы распиливали вдоль на установке гидроабразивной резки и передавали в лабораторию для микро- и рентгенофазового анализа, исследования микроструктуры. Полученные данные помимо научной новизны позволили бы практически рекомендовать оптимальное содержание нитрида ферросилиция в составе леточных масс для обеспечения высокой коррозионной и эрозионной стойкости и стойкости против окисления, а также оптимальной спекаемости.

Установлено, что при взаимодействии нитрида ферросилиция с жидким чугуном и шлаком происходит разложение Si_3N_4 . Образовавшийся кремний взаимодействует с углеродом с образованием SiC. При наличии расплава формирование карбида происходит путем растворения углерода в кремнии. В этом случае формируются удлиненные кристаллы SiC, которые образуют в термообработанной леточной массе связанную структуру. Таким образом, основная роль нитрида кремния в леточной массе заключается в ее упрочнении путем формирования сети из вторичного карбида кремния иглообразной формы. Кристаллы SiC образуются преимущественно «in situ» во время истечения чугуна и шлака по леточному каналу.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ**ВСПЕКАНИЕ И СТРУКТУРА МАЛОУСАДОЧНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2**

(✉)

E-mail: rusairu@ufanet.ru

© Д. т. н. У. Ш. Шаяхметов (✉), к. х. н. А. У. Шаяхметов, к. ф.-м. н. А. Р. Хамидуллин,
З. М. Куланбаева, Г. Г. Ахметшина

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Разработаны составы и технологии для изготовления керамических композиционных малоусадочных материалов и изделий на их основе. Для этого использован метод гидравлического прессования пластичных масс, состоящих из зернистых наполнителей, полученных путем измельчения плавящихся диоксида циркония, корунда и магнезита. В качестве модифицирующих добавок в состав введены моноклинный и стабилизированный оксидом иттрия ZrO_2 , а также пластификатор для химического связывания при низких температурах. Особенность технологии заключалась в приготовлении шихты с введением в состав керамической массы наноструктурированного цирконистого плавящего порошка марки ПЦП-63 и ZrO_2 в определенных соотношениях с учетом количества вводимого жидкого составляющего.

С применением оптического микроскопа-дилатометра определены температурные интервалы

спекания и усадка композиционных материалов при нагреве до 1600 °С. Установлено, что усадка образцов при максимальной температуре в течение 12 ч не превышает 0,2 %. Методом оптического анализа показана макроструктура композиций, она мало меняется при нагреве. Композиции представляют собой сочетание крупных зерен с мелкими в присутствии тонкой наноструктурированной связки, обеспечивающей высокотемпературную прочность и малоусадочность. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов изучены макро- и микроструктура, а также фазовый состав композиций при нагреве до 1600 °С. Она практически не меняется в этом интервале температур и состоит из исходного материала и новообразований — высокотемпературной связки с низким ТКЛР в интервале до 1800 °С.

Установлена зависимость предела прочности при сжатии материала от температуры. Он растет с повышением температуры и выше 1400 °С составляет 80 МПа и более. Пористость образца снижается с ростом температуры обработки и составляет после 750 °С 16 %, после 1400 °С 15,3 %, кажущаяся плотность образца при этом 3,1–3,5 г/см³. Предел прочности при сжатии композиций при комнатной температуре колеблется в пределах 70–150 МПа, пористость 12–16 %, температура начала деформации под стандартной нагрузкой при 1570–1650 °С не более 0,2 %, термостойкость (800 °С – вода) более 20 теплосмен, огнеупорность выше 2000 °С. С учетом того, что материалы на основе ZrO₂ используются для изготовления изделий, работающих в контакте с жидкими металлами, из них изготовлены вставки стаканов-дозаторов для непрерывной разливки стали, которые успешно прошли испытания в производственных условиях.

температура начала деформации под стандартной нагрузкой при 1570–1650 °С не более 0,2 %, термостойкость (800 °С – вода) более 20 теплосмен, огнеупорность выше 2000 °С. С учетом того, что материалы на основе ZrO₂ используются для изготовления изделий, работающих в контакте с жидкими металлами, из них изготовлены вставки стаканов-дозаторов для непрерывной разливки стали, которые успешно прошли испытания в производственных условиях.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ГАФНИЯ С УЧАСТИЕМ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ

(✉)

E-mail: festurvp@mail.ru

© В. Ю. Ягофаров, А. А. Назаренко, А. Э. Филатенков, к. т. н. В. П. Рева (✉)
ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет», кафедра материаловедения
и технологии материалов, г. Владивосток, Россия

Карбид гафния является самым тугоплавким материалом из известных, температура плавления которого составляет 3890 °С. Это предопределяет основные направления его применения для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, а также для производства огнеупорных, абразивных и жаропрочных материалов. Карбид гафния получали путем механохимического синтеза в системе Hf–C. Использовали порошок гафния марки ГФМ-1 дисперсностью ≤50 мкм и чистотой 98,7 %. В качестве углеродсодержащего сырья применяли сажу П-802, графит зольностью 1–10 %, активированный уголь различных производителей, а также аморфный углерод из возобновляемых источников (кукуруза, мох) после пиролитической обработки. Активацию исходных компонентов и механохимический синтез карбида гафния осуществляли в герметичном контейнере энергонапряженной вибромельницы, работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин⁻¹ и амплитуде 90 мм. В качестве помольных тел использовали стальные шары марки ШХ-15 диаметром 15 мм. Фазовый состав порошковых

продуктов определяли на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) в Cu K_α-излучении по стандартной методике. Распределение частиц по размерам и гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec/MikroTec/XT (Fritsch).

Установлено, что механохимический синтез HfC начинается с первых секунд виброобработки исходных компонентов и заканчивается в зависимости от вида углеродного сырья через 15–25 мин механоактивации. Наибольшей дисперсностью обладают порошки, полученные после 25 мин механоактивации смеси Hf + C; при этом 95 % частиц порошка имеют размер менее 10 мкм. Дальнейшее увеличение длительности виброобработки приводит к абразивному износу помольных тел и загрязнению синтезированного карбида гафния продуктами износа. Показана перспективность использования углеродных компонентов, полученных пиролитической обработкой возобновляемого растительного сырья, и графита с низкой зольностью для механохимического синтеза карбида гафния с приемлемым химическим составом для производства огнеупорных и абразивных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ ГМУНТ НА СВОЙСТВА ОГНЕУПОРОВ СОСТАВА MgO–C С УЛЬТРАНИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА: ОГНЕУПОРЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

(✉)

E-mail: tyarushina@magnezit.com

© К. т. н. Т. В. Ярушина¹ (✉), А. А. Платонов¹, к. т. н. Л. М. Аксельрод², Б. Б. Хайдаров²,
Д. С. Суворов², к. т. н. Д. В. Кузнецов²

¹ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

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

В связи с расширением производства особочистых низкоуглеродистых сталей специального назначения все более необходимым становится сведение к минимуму поглощение металлом углерода из футеровки. Сравнение свойств огнеупоров, содержащих 10, 5 и 2 % углерода, демонстрирует взаимосвязь показателей: при понижении содержания углерода увеличиваются кажущаяся плотность, предел прочности при сжатии, относительное удлинение и ТКЛР в диапазоне 20–1500 °С, высокотемпературная прочность при изгибе и динамический модуль упругости, а также

расчетный размер эффективных пор. Сумма показателей свидетельствует, что при снижении содержания в изделиях углерода для повышения стойкости к коррозии необходимо снизить размер пор, а для повышения термостойкости решить вопрос снижения динамического модуля упругости. Известным эффективным технологическим приемом для снижения модуля упругости является создание модифицированной нанодисперсными частицами углерода матрицы в сочетании с их равномерным распределением по объему огнеупорного изделия.

Исследовано влияние гидрофильных многостенных углеродных нанотрубок (ГМУНТ) на свойства огнеупоров состава MgO–C с содержанием углерода 2 %. Для гомогенного распределения ГМУНТ в объеме матрицы использовали аппарат типа ВЭГ (вихревое электромагнитное перемешивание). Смешение в приборе типа ВЭГ производится за счет движения с большой скоростью металлических цилиндров в реакторе с материалом во вращающемся магнитном поле. С применением данного типа прибора в состав матрицы были введены предварительно функционализированные для придания гидрофильных свойств многостенные углеродные нанотрубки со средним диаметром 12 нм.

На модельных образцах, изготовленных в форме изделий нормальных размеров (230×115×65 мм) на прессе HPF-IV-2000, показано, что введение в их состав ГМУНТ в количестве 0,05 мас. % значительно повлияло

на важнейшие физико-технические свойства изделий как после термообработки, так и после коксования при 1000 °С. При сохранении показателя кажущейся плотности на уровне изделий с 2 % графита расчетный размер эффективных пор (r_{cp}) после коксования снизился на 11,3 %, предел прочности при сжатии увеличился на 16,5 %, динамический модуль упругости снизился на 8,6 %; повысилась высокотемпературная прочность при изгибе в диапазоне 600–1400 °С. Снизилась теплопроводность в интервале 400–950 °С в сравнении с изделиями с 2, 5 и 10 % графита без ГМУНТ, причем с тенденцией снижения теплопроводности с ростом температуры для модифицированного огнеупора. Введение ГМУНТ в состав шихты огнеупора периклазоуглеродистого состава с низким содержанием углерода позволяет одновременно повысить его устойчивость к тепловому удару и коррозионную стойкость.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ ККЦ № 2 ЕВРАЗ ЗСМК

(✉)
E-mail:
Tatyana.Ermokhina@evraz.com

© А. В. Амелин, А. В. Календа, Т. Ю. Ермохина (✉)
АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк, Россия

Описан опыт эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей в условиях ККЦ № 2 ЕВРАЗ ЗСМК. Показана существующая технология разлива стали с применением шиберного затвора типа «книжка», а также шоткретированием верхнего строения ковша. Приведены

основные причины вывода сталеразливочных ковшей из эксплуатации. Указаны перспективные направления работ по повышению стойкости элементов дна сталеразливочных ковшей и, как следствие, общей стойкости футеровки.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К УВЕЛИЧЕНИЮ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ В ЕВРАЗ ЗСМК С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕРИАЛОВ КОМПАНИИ RA-NA-GE

(✉)
E-mail:
Tatyana.Ermokhina@evraz.com

© А. В. Амелин¹, А. В. Календа¹, Т. Ю. Ермохина¹ (✉), Э. Вебстер², А. А. Гончаров³

¹ АО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк, Россия

² Компания Ра-На-Ге, Германия

³ ООО «Энерготехсинтез», г. Красногорск, Россия

В настоящее время комплекс мер по увеличению стойкости футеровки тепловых агрегатов, снижению удельных затрат, оптимизации схем кладки, внедрению новых материалов и технологий — важнейшие задачи металлургических предприятий РФ. С другой стороны, важным шагом является адаптация новых материалов и технологий на отдельно взятом металлургическом предприятии к существующим условиям, без кардинальной перестройки. Проводящаяся в ЕВРАЗ ЗСМК совместно с компанией Ра-На-Ге, Германия, программа внедрения новых материалов позволит без существенных затрат достичь поставленных целей.

В настоящее время в ЕВРАЗ ЗСМК лимитирующими факторами, ограничивающими стойкость сталеразливочных ковшей, являются износ продувочных узлов,

шлакового пояса, «бойных» плит, пространства вокруг продувочных и гнездовых блоков, сталевыпускного канала гнездовых блоков. Компанией Ра-На-Ге для увеличения стойкости сталеразливочных ковшей от 92 до 120 плавков предлагаются следующие материалы:

– износ продувочных узлов и гнездовых блоков: применение нового материала BlueSpinel. Предлагаются как обожженные, так и необожженные изделия. Для горячего ремонта продувочных узлов и гнездовых блоков предлагается использовать ZSVP901/50. Несомненным преимуществом ZSVP901/50 является то, что материал не требует предварительной подготовки, глубокого охлаждения сталеразливочного ковша, применяется в межплавочный период, подходит для ремонта сталевыпускного канала гнездовых блоков. Во

время ремонта продувочных узлов, в межплавочный период, ZSVP901/50 забрасывается на горячий продувочный узел в мешках. Во время горячего ремонта гнездовых блоков сталеразливочный ковш не охлаждается, ремонт производится в межплавочный период. В горячий сталеразливочный ковш опускается кессон. Работник вставляет шаблон в виде трубы в канал изношенного гнездового блока. В зазор засыпается ZSVP901/50. Материал оплавляется и застывает, образуя прочный каркас. Такая технология ремонта давно и успешно применяется на ЕВРАЗ ЗСМК;

– износ «бойных» плит: увеличение высоты от 350 до 400 мм позволит достичь стойкости сталеразливочных ковшей 120 плавков без замены на промежуточных ремонтах;

– износ пространства вокруг продувочных, гнездовых блоков и перемычки между «бойными» плитами: в настоящее время применяется набивная масса, которая не способна обеспечить надежность кладки дна. Возникает скалывание продувочных узлов и гнездовых блоков вследствие опережающего износа набивной массы, увеличивается риск проникновения металла в дно сталеразливочного ковша. Компания Ра-На-Ге вместо набивной массы предлагает использовать бетон ZSSpifix, его главным преимуществом является то, что нет необходимости в отапливаемом помещении в зимний период в климатических условиях Новокузнецка. Заливка может производиться даже без тепловых устройств, помещенных рядом с местом заливки. Еще важнейшее преимущество бетона ZSSpifix — не требуется специального графика сушки. Бетон сушится по режиму сушки футеровки сталеразливочного ковша.

Помимо предлагаемых компанией Ра-На-Ге материалов, перспективным в условиях ЕВРАЗ ЗСМК является применение следующих технологий:

– горячее торкретирование шлакового пояса сталеразливочного ковша материалом FORMAKZ5 компании Weerulin, Германия. Технология была успешно опробована в 2015 и 2016 гг.;

– применение муллитокорундовых термообработанных вибролитых изделий марки RI-C150LP для рабочего слоя футеровки стен и дна сталеразливочного ковша компанией Corwintec Europe, Ltd, Китай. Металлургические комбинаты КНР, применяющие данные изделия в рабочем слое футеровки стен, достигают стойкости 1000 плавков с учетом технологии подливок и горячего ремонта. Изделия поставляются в виде клинового, прямого кирпича формата мини-кэй. Поверхность изделий ровная и гладкая, что позволяет осуществлять кладку без использования мертеля. Еще одним важнейшим преимуществом является то, что не требуется увеличенных графиков сушки, так как изделия уже термообработаны. Сушка сталеразливочного ковша — не более 16 ч.

Предполагается, что весь указанный выше комплекс мероприятий на первом этапе позволит увеличить стойкость продувочных узлов и гнездовых блоков от 30 до 40 плавков, а в целом при проведении двух промежуточных ремонтов достичь общей стойкости сталеразливочного ковша 120 плавков. В будущем при успешной апробации технологии применения муллитокорундовых термообработанных вибролитых изделий появится возможность достичь еще более высокой стойкостью.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПРОДЛЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ПОДИНЫ КОЛЬЦЕВЫХ ПЕЧЕЙ ТПЦ ОТ ДВУХ ЛЕТ ДО ТРЕХ

✉

E-mail: BrekhachevYS@tagmet.ru

© Ю. С. Брехачев ✉

ПАО «ТАГМЕТ», г. Таганрог, Россия

В 2008 г. участок № 2 трубопрокатного цеха (ТПЦ) был полностью реконструирован и модернизирован согласно последним требованиям в области производства высококачественных бесшовных труб. На участке горячего проката демонтировали устаревшее прокатное оборудование и установили новый непрерывный прокатный стан PQF производительностью 600000 т труб в год. Для обеспечения потребностей нового прокатного стана фирмой SMS-MEER были построены две новые кольцевые печи общей производительностью 140 т/ч. Рабочее пространство кольцевой печи разделено на пять технологических отапливаемых зон. В каждую печь помещается 170 непрерывнолитых заготовок диаметром 210 и 300 мм, масса каждой от 0,36 до 2,01 т. Вращающаяся подина, стены и свод рабочей камеры печи футерованы огнеупорными бетонами на основе оксидов алюминия фирмы LincoВахо, которой были предоставлены гарантии на стойкость поставляемых огнеупорных материалов не менее двух лет. Однако уже через год непре-

рывной эксплуатации кольцевых печей наблюдалась частичная выработка подины нагреваемыми непрерывнолитыми заготовками. В зонах укладки заготовок на подине печи образовались углубления 50–60 мм, которые препятствовали нормальному нагреву и способствовали искривлению заготовок перед прокатом. В соответствии с технологией проведения ремонта футеровки подины, представленной фирмой LincoВахо, при износе подины, достигшем 50–60 мм, необходимо производить ее холодный ремонт. Холодный ремонт подразумевает полную остановку печи, охлаждение рабочего пространства печи, снятие изношенного слоя и заливку нового огнеупорного слоя. Кроме того, помимо длительного ремонта в течение 14 сут необходимо было еще 7 сут на сушку огнеупорного слоя подины.

Если проведение холодного ремонта подины кольцевых печей стана PQF после 2-летнего периода эксплуатации по каким-либо причинам невозможно, а также принимая во внимание имеющийся опыт про-

ведения горячих ремонтов подины слитконагревательных печей участка № 1 ТПЦ и старых кольцевых печей участка № 2 ТПЦ, можно произвести наварку подины магнизиальными материалами (например, заправочным материалом MP-MF Rep, используемым в марте-

новском цехе). Проведение горячего ремонта подины позволит продлить срок службы подины кольцевых печей до трех лет, улучшить теплотехнические параметры нагрева непрерывнолитых заготовок, снизить износ прокатного оборудования.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)
E-mail: toch56@mail.ru

ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ ПОДСИСТЕМЫ ЗАЩИТНАЯ ТРУБА – ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ КОВШ МНЛЗ

© Д. т. н. **К. Н. Вдовин**¹, **Василий В. Точилкин**¹ (✉), **В. И. Умнов**², к. т. н. **С. И. Шахов**³

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

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

³ АО АХК «ВНИИМЕТМАШ имени академика А. И. Целикова», Москва, Россия

Рассмотрены огнеупорные изделия системы сталеразливочный ковш (СРК) – промежуточный ковш (ПК) МНЛЗ. Разработаны конструкции элементов устройства для защиты струи металла при разливке стали из СРК в ПК. Рассмотрены конструкции устройства с применением вставок из пластичных огнеупоров, предотвращающие проникновение воздуха в струю металла при разливке и обеспечивающие рациональные параметры подачи аргона в кольцевую выемку огнеупорной трубы. Представлено модернизированное устройство для защиты струи металла. Его отличительная особенность — нижняя торцевая поверхность прокладки выполняется в виде двух кольцевых поверхностей и расположенной в средней части кольцевой выемки. Выемка выполнена в виде треугольника в поперечном сечении, перпендикулярном нижней торцевой поверхности, вершина которого ориентирована в сторону верхней торцевой поверхности прокладки. Это обеспечивает боковое прилегание

поверхностей прокладки к боковым поверхностям огнеупорной трубы и стакана, в результате чего исключается подсос воздуха в струю металла при разливке. При этом исключается насыщение разливаемого металла газами, в частности азотом, что повышает качество непрерывнолитой заготовки, стабилизирует процесс разливки и, соответственно, улучшает качество разливаемого металла. Отмечены особенности пневматической системы подачи аргона в устройство. Разработаны аналитические зависимости для определения параметров подачи аргона для эффективной работы системы СРК – ПК, оснащенной защитной трубой для различных СРК, устанавливаемых на МНЛЗ. Совместная подача аргона как встык устройства для защиты струи металла, так и в элементы ПК (пороги, перегордки) позволяет решить задачу комплексной подачи аргона в элементы ПК, обеспечить стабильность процесса разливки и повысить качество металла, разливаемого на МНЛЗ.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)
E-mail: toch56@mail.ru

РАЗЛИВКА МЕТАЛЛА И РАЗРАБОТКА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ РАЗЛИВОЧНОГО ОТВЕРСТИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ

© Д. т. н. **К. Н. Вдовин**¹, д. т. н. **Виктор В. Точилкин**¹ (✉), **В. И. Умнов**², к. т. н. **С. И. Шахов**³

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

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

³ АО АХК «ВНИИМЕТМАШ имени академика А. И. Целикова», Москва, Россия

Проанализирован процесс разливки металла подсистемы промежуточный ковш (ПК) – кристаллизатор сортовых МНЛЗ. Рассмотрены конструкции оборудования разливочных отверстий ПК. Проведено математическое моделирование работы конструкций оборудования подсистемы ПК – кристаллизатор в процессе разливки стали. Математическая модель описывает движение жидкого металла, при ее составлении использованы уравнения Навье – Стокса, неразрывности потока. В качестве параметров течения использованы поля и векторы скоростей в окрестности плоскости симметрии оси погружаемого стакана в кристаллизаторе сортовой МНЛЗ. Представлено распределение скоростей в кристаллизаторе. Полученные в результате численного моделирования поля скоростей и линии тока показали, что

движение металла в подсистеме ПК – кристаллизатор при использовании рационально установленных погружаемых стаканов и оборудования электромагнитного перемешивания обеспечивает оптимальное движение потоков металла из стакана в кристаллизатор и в самом кристаллизаторе. Использование современных огнеупорных изделий, рационально установленных в подсистеме ПК – кристаллизатор, показало, что благодаря хорошей организации потоков металла повышается качество разливаемого металла. В условиях возрастающей конкуренции производства сортового проката и сортовой заготовки приоритетным направлением будет оставаться модернизация устройств сортовых МНЛЗ, позволяющих улучшить качество непрерывнолитой заготовки.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

КОНСТРУКЦИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ РАЗЛИВОЧНОЙ КАМЕРЫ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША МНЛЗ(✉)
E-mail: toch56@mail.ru© Д. т. н. **К. Н. Вдовин**, **С. Н. Ушаков**, **Е. А. Мельничук**, **Василий В. Точилкин** (✉)
ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова»,
г. Магнитогорск, Россия

Приведены новые компоновки элементов разливочных камер промежуточного ковша (ПК) симметричных и несимметричных (одно-, двух- и многоручьевых) МНЛЗ. Проведено моделирование работы конструкций огнеупорных изделий для ПК в процессе движения металла. Математическая модель описывает движение жидкого металла в разливочной камере ПК. При ее составлении использованы уравнения Навье – Стокса, неразрывности потока. Представлены особенности влияния модернизированных компоновок системы распределения потоков стали и конструкций ее элементов на параметры потока металла в одно- и многоручьевых ПК МНЛЗ, на удаление неметаллических включений (НВ). Развитие огнеупорных изделий для разливочных камер ковшей с целью рационального формирования потоков металла

создает условия для повышения качества разливаемого металла. Созданы новые компоновки разливочной камеры одно- и многоручьевых МНЛЗ на базе порога с пространственно-ориентированными отверстиями. Применение элементов разработанной системы распределения потоков стали обеспечивает гашение интенсивных скоростных поверхностных потоков в разливочной камере ПК, а также рациональное движение потоков стали со скоростями ниже максимально допустимых (0,16 м/с). Это позволит стабилизировать разливку и повысить качество разливаемого металла за счет уменьшения количества НВ, попадающих из ПК в кристаллизатор. Конструкции огнеупорных изделий с пространственно-ориентированными отверстиями прошли промышленные испытания на МНЛЗ.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

МОНОЛИТНАЯ ФУТЕРОВКА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ(✉)
E-mail: axelrodlev@yandex.ru© **И. Галенко**, **В. Гартен**, к. т. н. **Л. Аксельрод** (✉)
VGH Viktoria Garten Hüttenindustriebedarf, AG, г. Дюссельдорф, Германия

Интенсивный рост цен на периклазосодержащие материалы спровоцировал возврат интереса металлургов к технологии «бесконечной» футеровки сталеразливочных ковшей, к футеровке дна и стен до шлакового пояса с использованием корундошпинельных и корундопериклазовых бетонов. Фирма VGH AG на протяжении последних 15 лет расширила свою компетенцию в производстве высококачественных низкоцементных и ультранизкоцементных бетонов, как тиксотропных, так и саморастекающихся, а также в технологии их применения, включая опыт использования оборудования для выполнения футеровки, ее сушки и разогрева. Этому в немалой степени способствовали организация исследовательской лаборатории на сертифицированном производстве бетонов в Германии и рост квалификации специалистов фирмы. Корундошпинельные и корундопериклазовые су-

хие смеси с использованием наиболее современных сырьевых материалов позволяют изготавливать бетонную футеровку с минимальной скоростью износа в период ее эксплуатации; решен вопрос сушки футеровки.

На более чем десяти предприятиях России и Западной Европы успешно используются бетоны VGH AG в футеровке дна, а также дна и стен сталеразливочных ковшей в электросталеплавильном и конвертерном производстве. Стойкость бетонной футеровки не уступает стойкости изделий оксидоуглеродистого состава, обладая известными преимуществами, такими как экологическая безопасность и снижение удельных затрат на 1 т выплавляемой стали на 25–35 %. Последнее достигается за счет использования в технологии ремонта футеровки так называемых «подливов» бетона на изношенные участки футеровки.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПАРТНЕРСТВО КОМПАНИЙ ZIRCOA Inc. И DYSON TECHNICAL CERAMIC В ПРОИЗВОДСТВЕ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ(✉)
E-mail: yugolovin@yandex.ru© Д. ф.-м. н. **Ю. И. Головин**¹ (✉), к. ф.-м. н. **А. В. Шуклинов**¹, к. ф.-м. н. **Б. Я. Фарбер**², **Т. Лейтзел**², **Р. Александер**², **Дж. Махоски**², **Р. Тейлор**³, **Т. А. Дьячек**¹¹ ООО «Циркоа-РУС», г. Тамбов, Россия² Компания Zircoa Inc., г. Солон, Огайо, США³ Компания Dyson Technical Ceramics, г. Шеффилд, Великобритания

Активное внедрение технологии непрерывной разливки стали и ужесточение требований к качеству сортовой заготовки привели к росту потребности в высоко-

качественных огнеупорных изделиях, совмещающих устойчивость к термическим ударам со способностью противостоять химической эрозии и механическому

разрушению. Керамика на основе диоксида циркония полностью отвечает этим требованиям, обладает высокой эксплуатационной стойкостью и позволяет снижать издержки и повышать эффективность производства.

В докладе кратко описаны основные свойства циркониевой керамики и механизмов, обеспечивающих ее высокие рабочие характеристики и уникальных для этого материала. Компании Zircoa Inc. и Dyson Technical Ceramics, являющиеся признанными специалистами в производстве циркониевых огнеупоров, объединили свои усилия. Рассматриваются основные виды продукции фирм с основным упором на наработки компаний в области производства изделий для непрерывной заливки стали, анализируется обширный опыт их применения металлургическими компаниями в различных странах мира. Описываются некоторые уникальные особенности технологического процесса, применяе-

мые компанией и позволяющие производить продукт, отличающийся от товаров, представленных на рынке. Проводится сравнительный анализ основных составов керамики и типов дизайна стаканов-дозаторов, подвергаются рассмотрению факторы, влияющие на срок их службы. Кроме того, освещены планы компаний Zircoa Inc. и Dyson Technical Ceramics по налаживанию в среднесрочной перспективе производства этой продукции в России.

Эксплуатационные характеристики продукции компаний Zircoa Inc. и Dyson Technical Ceramics будут проиллюстрированы на примерах из практики, раскрывающих историю развития этого типа изделий, этапы их оптимизации, вызовы, с которыми пришлось столкнуться разработчикам, и подходы, найденные для решения технологических проблем и позволившие пройти путь от менее чем 10 ч службы в 1970-х годах до нынешних 100 ч непрерывной эксплуатации.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

КОМПЛЕКСНАЯ ФУТЕРОВКА ГЛАВНОГО ЖЕЛОБА ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

(✉)

E-mail: kondrukevich@list.ru

© **А. В. Гурский**¹, **М. М. Мазов**², к. т. н. **А. А. Кондрукевич**³ (✉), **С. Н. Каракай**², к. т. н. **Н. С. Съёмщиков**³

¹ Компания Corwintec Europe Ltd, г. Дублин, Ирландия

² ЧАО «ЕВРАЗ ДМЗ», г. Днепр, Украина

³ ООО «ВПО Сталь», Москва, Россия

Развитие технологии монолитной футеровки в настоящее время находится на достаточно высоком уровне развития; на большинстве участках тепловых агрегатов используются набивные массы, огнеупорные бетоны и т. д. Не исключением является и доменное производство и, в частности, футеровка элементов литейного двора. Наиболее ответственным из данных узлов является главный желоб. Компанией Corwintec Europe Ltd с обеспечением инжиниринга ВПО Сталь реализован долгосрочный проект (более 4 лет эксплуатации, с декабря 2013 г.) комплексной футеровки главного желоба доменной печи ЕВРАЗ ДМЗ, которая включала двухслойную теплоизоляцию, блочный арматурный слой с обеспечением требований по удельному расходу бетона на рабочий слой. Особенность доменной печи ЕВРАЗ ДМЗ — работа на одной летке. Таким образом, значимым фактором является продолжительность ремонта рабочего слоя футеровки без проведения ремонтов арматурного слоя. Это достигается при реализации комплекса технических решений, которые включают:

- сохранение на ремонте тепловой инерции оставшимся рабочим слоем и блочным арматурным слоем за счет использования многослойной теплоизоляции. Это позволяет производить заливку бетона рабочего слоя на поверхности с температурой

300–400 °С, сокращая таким образом время выдержки бетона в шаблоне и сушки;

- использование термостойкого бетона для блоков арматурного слоя, который позволит избежать на протяжении нескольких лет ремонта арматурного слоя;

- реализация дифференцированной футеровки главного желоба (т. е. отдельный бетон для зоны чугуна, отдельный для зоны шлака), что позволяет обеспечить равностойкость всех зон желоба. При этом бетоны должны обладать хорошим средством.

Реализация комплекса мер позволила:

- сократить общее время простоев на проведение промежуточных ремонтов главного желоба за год на 30,3 %, достигнув 118 ч/год, а также освоить технологию проведения промежуточного ремонта за 32 ч вместо плановых 48 ч;

- поддерживать температуру на поверхности металлического кожуха главного желоба на уровне 270–320 °С, сохраняя его эксплуатационный срок;

- эксплуатировать главный желоб без замены арматурного слоя более 4 лет (1,8 млн пропущенного чугуна);

- достичь среднего удельного расхода бетона для главного желоба на однолеточных печах на уровне 0,31 кг/т пропущенного чугуна за весь период кампании, что зачастую сравнимо с удельным расходом на крупных печах с двумя и более летками.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**КОМПЛЕКСНАЯ ПОСТАВКА КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ ОГНЕУПОРОВ
ВОЛЖСКОГО АБРАЗИВНОГО ЗАВОДА**(✉)
E-mail: danilova_OY@vabz.ru© **О. Б. Иванова, Н. В. Ушаков, О. Ю. Данилова** (✉), **Д. В. Данилов**
ОАО «Волжский абразивный завод», г. Волжский Волгоградской обл., Россия

Основная деятельность Волжского абразивного завода развернута на рынках абразивного инструмента, шлифовальных материалов и огнеупорных изделий. Технологической основой производства является плавка и переработка карбида кремния черного и зеленого собственного изготовления, используемого в абразивной, огнеупорной отраслях металлургии. Традиционными являются карбидкремниевые изделия на оксидной связке марок КМК, КА и КАС, которые в первую очередь применяются для керамической промышленности.

В 2009 г. было запущено производство карбидкремниевых изделий на нитридной связке марки ВЗБОНИТ КН-1 по СТО 00220931-004-2009 и марки КН

по ГОСТ 10153; выпускаются также изделия по требованию потребителя. Основные области применения: цветная металлургия, машиностроение, теплоэнергетика. Предприятие готово предложить в дополнение к карбидкремниевым формованным изделиям комплект неформованных огнеупоров, которые могут применяться для монтажа неформованных огнеупоров или служить для изготовления бетонных изделий.

В дополнение к формованным изделиям предприятие предлагает сложнофасонные карбидкремниевые изделия на нитридной связке по ГОСТ 10153, изготовленные методом вибролитья по бетонной технологии. Форма и размеры изделий — по требованию потребителя.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ АО «БКО» В АО «ОЭМК»**(✉)
E-mail: vmusevich@aobko.ru© **А. Ю. Коржавин, А. В. Витовский**, к. т. н. **В. А. Мусевич** (✉), **М. В. Хайченко**
ООО «Торговый дом «БКО», г. Боровичи Новгородской обл., Россия

Боровичский комбинат огнеупоров (БКО) и Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК) имеют многолетние (с 1984 г.) тесные партнерские отношения в области производства, реализации и эксплуатации большого спектра высококачественных огнеупорных материалов: шамотных, ковшевых, доменных, муллитокремнеземистых, муллитовых, муллитокорундовых, корундовых, оксидоуглеродистых огнеупоров, изделий из тиксотропных бетонов, элементов металлопроводки, неформованной продукции: мертелей, масс, бетонов, торкрет-масс широкого назначения. При этом доля суммарной ежегодной реализации огнеупоров непрерывно увеличивается. Огнеупоры широко применяются в тепловых агрегатах ОЭМК, успешно эксплуатируются, отвечая высоким заявленным требованиям заказчика и гарантированным показателям стойкости.

Накопленный опыт, постоянный и всесторонний диалог специалистов обоих предприятий для повышения эффективности взаимодействия позволяют увидеть пути оптимизации и улучшения поставок огнеупорной продукции, работают над повышением стойкости тепловых агрегатов, улучшением эксплуатационных характеристик всех огнеупорных материалов, реализуемых на ОЭМК. Представители ОЭМК регулярно проводят аудиты производственных мощностей БКО для непрерывного мониторинга качества и бесперебойного обеспечения необходимыми огнеупорами. Совместная стратегическая цель — расширить ассортимент, номенклатуру и объемы поставок серийной, перспективной и высокотехнологичной продукции, в том числе в рамках политики импортозамещения.

Основные реализуемые проекты и решения в области поставок огнеупорных материалов, которые применяются в тепловых агрегатах ОЭМК и обеспечивают эффективность их технико-экономических показателей работы:

- специальные огнеупорные изделия для рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей для разлива 1 и 2 группы стали;

- модернизированные огнеупорные изделия для арматурной футеровки 160-т сталеразливочных ковшей;

- крупный проект (2017 г.) реализации огнеупорных материалов для печи металлизации окатышей (шахтная печь № 2). Комплексная поставка включала полный перечень огнеупоров (>400 т) для футеровки печи: высокоглиноземистые изделия для различных зон, теплоизоляционные изделия, мертели и бетоны, бетонные блоки фурменного пояса, торкрет-массы для кладки купола установки, специально разработанные техническими специалистами БКО. В настоящее время агрегат вышел на заданный режим производительности и успешно эксплуатируется;

- совместная работа, направленная на расширение спектра поставок огнеупоров для промежуточных ковшей, элементов металлопроводки, периклазоуглеродистых изделий для рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей с различными показателями гарантированной стойкости.

Совместная планомерная деятельность технических специалистов БКО (ТД БКО) и ОЭМК, направленная на оптимизацию огнеупоров и повышение стойкости узлов тепловых агрегатов, приносит свои положитель-

ные плоды. Внедрены и успешно эксплуатируются новые высокоэффективные конструкционные огнеупоры, проводится политика по непрерывному улучшению качества огнеупоров. Осуществляется постоянный мониторинг службы поставляемой продукции, основанный

на прямом диалоге с организацией «обратной связи». Реализация этого комплекса мер обеспечивает слаженную совместную деятельность, направленную в целом на снижение удельных затрат и улучшение качества металлургических процессов на ОЭМК.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ФУТЕРОВКИ ДСП ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГБЖ В ЗАВАЛКЕ

(✉)
E-mail: koral-00@mail.ru

© А. А. Коростелёв^{1,2} (✉), К. Т. Н. Н. С. Съёмщиков¹, Д. Т. Н. А. Е. Сёмин²,
К. Т. Н. Г. И. Котельников²

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

² ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

В настоящее время на металлургическом рынке наблюдается возрастающий спрос на металлизированное сырьё, в частности на горячебрикетированное железо (ГБЖ), что обусловлено дефицитом металлического лома и снижением качества амортизационного лома. Использование ГБЖ при выплавке стали в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) привлекательно в большинстве случаев тем, что качество получаемого полупродукта выше, чем при использовании 100 % металлического лома. Это обусловлено низким содержанием вредных примесей в ГБЖ, в связи с чем появляется возможность выплавки высококачественных и специальных сталей, спрос на которые растёт.

Использование добавки ГБЖ в металлошихту отражается на технико-экономических показателях плавки. Основные преимущества использования такого сырья хорошо известны, но не в полной мере в литературе освещаются отрицательные моменты от его влияния и отсутствуют стандартные приемы работы с таким сырьём. Отмечены также противоречивые мнения и отсутствует достаточное количество убедительных исследований, показывающих влияние ГБЖ на технологические показатели электроплавки — расход энергоносителей, шлакообразующих добавок, стойкость футеровки ДСП и др.

В условиях таких металлургических предприятий, как ВТЗ и ТАГМЕТ, при выплавке полупродукта в ДСП-150, работающей на твердой завалке и использующей порционную загрузку шихты, был проведен анализ влияния добавки ГБЖ в металлошихту на энерготехнологические показатели плавки и стойкость футеровки ДСП. Монтаж футеровки печи осуществляли с использованием огнеупорных материалов компании Corwintec, торговая марка RI. Применяемая схема футеровки ДСП была разработана с учетом анализа топографии износа футеровки предыдущих кампаний печи. В зонах повышенного износа футеровки использовали периклазоуглеродистый кирпич из сырья повышенного качества. В текущей ситуации отмечено, что несмотря на ухудшение некоторых энерготехнологических показателей плавки, использование ГБЖ становится экономически привлекательным в первую очередь за счет его относительно низкой стоимости по отношению к передельному чугуно и сортов металлического лома, чистых по вредным примесям.

В представленной работе:

– влияние добавки ГБЖ на содержание вредных примесей в получаемом полупродукте. При повышении доли ГБЖ происходит снижение цветных примесей, таких как Cu, Sn, Ni, Cr, Sb, Co, что связано с чистотой ГБЖ по данным элементам, а также отмечено снижение фосфора, серы и азота в полупродукте. Низкое содержание фосфора в ГБЖ и повышенное содержание образующегося FeO в шлаке позволяют вести процесс дефосфорации с пониженной основностью шлака в печи. Присутствие значительного содержания SiO₂ в ГБЖ приводит к повышенному количеству образующегося кислого шлака в ДСП, что отрицательно отражается на расходе энергоносителей и стойкости рабочего слоя футеровки печи. Присутствие оксидов железа в ГБЖ требует дополнительных энергетических затрат для их восстановления. Отмечено, что содержание углерода в стали на выпуске из печи при использовании ГБЖ ниже, чем при работе на 100 %-ном ломе при одинаковом времени плавки, что открывает возможности для снижения расхода кислорода и сокращения длительности плавки;

– рассмотрены различные способы порционной загрузки ГБЖ совместно с металлическим ломом и показан оптимальный вариант загрузки металлошихты. Послойный способ отдачи ГБЖ совместно с ломом позволяет избежать образования крупных тугоплавких кластеров в ванне печи, состоящих преимущественно из ГБЖ, и предотвратить образование настывлей на футеровке ДСП и локальных перегревов;

– определена максимально допустимая доля ГБЖ в порционной завалке ДСП-150, при которой ведение плавки становится технически и экономически нецелесообразно. Показано, что увеличение доли ГБЖ в шихте более 20 % может привести к аварийной ситуации, связанной с повреждением рабочего слоя футеровки печи и ее преждевременным выходом из эксплуатации. Показан состав настывли, образующейся при порционной загрузке большого количества ГБЖ (51 т) в ДСП-150 и извлеченной из печи после окончания кампании футеровки;

– предложены рекомендации по увеличению стойкости футеровки применительно к ДСП-150 за счет корректировки расхода шлакообразующих и огнеупорных материалов с учетом поддержания заданного состава

шлака. Показан экономический эффект от внедрения предложенных рекомендаций;

– показана возможность создания на футеровке ДСП шлакометаллического гарнисажного слоя, содержащего расплавленные компоненты ГБЖ, что позволит защитить футеровку печи, повысить ее стойкость и снизить расход огнеупорных материалов для ее обслуживания. Создание такого гарнисажного слоя может достигаться определенным режимом ведения

плавки, способом загрузки ГБЖ в печь и другими мероприятиями, что требует более глубокого изучения.

Исследования влияния добавки перспективного материала — ГБЖ на энерготехнологические показатели плавки и стойкость футеровки на примере ДСП-150, работающей на твердой порционной завалке, показали возможность дальнейшего совершенствования режима ведения плавки для повышения эффективности производства стали.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)
E-mail: info@skamol.ru

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПЛОТНОЙ ВЕРМИКУЛИТОВОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КОМПАНИИ «СКАМОЛ» В СТАЛЕРЕЗЛИВОЧНОМ КОВШЕ

© А. А. Косолапов¹(✉), М. В. Максимов¹, К. Лундгард², П. Кимо²

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

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

Компания SKAMOL с более чем 100-летней историей является на сегодняшний день одним из мировых лидеров по производству теплоизоляционных изделий на основе диатомита, вермикулита и силиката кальция. Продукция компании включает более 15 типоразмеров пенодиатомитового кирпича (возможно изготовление крупных блоков размерами 500×250×65 и 250×250×65 мм), теплоизоляционные плиты различного формата толщиной от 12,7 до 100 мм и специальные мертели.

Компанией разработаны теплоизоляционные изделия марок M-EXTRA и SUPRA, обладающие сочетанием комплекса уникальных свойств — низкой теплопроводностью — 0,15–0,26 Вт/(м·К) в зависимости от температуры и высоким пределом прочности при сжатии — 18 и 7,5 МПа соответственно. Изделия применяют для футеровки вращающихся печей для обжига цемента, извести, глинозема, каолина и т. д. в качестве теплоизоляционного слоя, позволяя снизить тепловое воздействие на корпус печи, сократить потери тепла через футеровку, увеличить

срок службы печей. Экономический эффект от применения этих изделий в футеровке печи диаметром 3,6 м порядка 1 млн руб. в год (по расходу топлива).

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

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

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)
E-mail: lubjanoy@yandex.ru

ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОЙ ФУТЕРОВКИ ПЕЧИ В ДУГОВЫХ И ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧАХ ПРИ ПЛАВКЕ С ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

© К. т. н. Д. А. Лубяной¹(✉), Р. О. Мамедов², В. А. Люшук¹

¹ ООО «Завод Гидромаш», г. Новокузнецк, Россия

² ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»,

кафедра материаловедения, литейного и сварочного производства, г. Новокузнецк, Россия

В последние годы широко развивается термовременная обработка расплава, которая широко распространена при выплавке стали в индукционных печах при плавке чугуна. Термовременная обработка совмещается при этом с обработкой металла кислыми и основными шлаками. С помощью этой шлаковой обработки кислыми шлаками достигается эффективная деазотация металла при атмосферном давлении. Применение основных шлаков позволило эффективно производить десульфурацию чугуна до уровня, обеспечивающего

при соответствующей внепечной обработке лигатурами получение отливок с шаровидным и вермикулярным графитом. Особенность защиты футеровки от воздействия основных шлаков заключается в экранировании стенок тигля с кислой футеровкой потоками жидкого металла. Стойкость футеровки при работе на кислых шлаках в печи ИЧТ-10М превышает 300 плавков. Стойкость футеровки печи при использовании основных шлаков достаточна при изготовлении литейным цехом в основном отливок из серого чугуна и эпизодическом

изготовлении отливок из высокопрочного чугуна. На малых дуговых кислых печах с садкой 1,5 т термовременная обработка эффективно показала себя при плавке металла методом переплава. Набивная кварцевая футеровка эффективно предохраняет основной слой шамотной футеровки от взаимодействия со шлаками. Взаимодействие углерода с кремнеземом приводит к образованию газообразных продуктов, способствуя дегазации металла. Взаимодействие углерода с кремнеземом вследствие образования газообразного продукта реакции является необратимым процессом и определяется температурой ванны в дуговой печи. Поэтому проведение термовременной обработ-

ки расплава при 1650–1700 °С (для обычного литья) и 1680–1710 °С (для гидроплотных отливок) инициирует образование оксида углерода, дегазацию металла и перемешивание ванны. Фактически термовременной обработкой в конце плавки решаются часть задач окислительного периода при технологии плавки на свежей шихте. Технология плавки с термовременной обработкой в кислых печах без окислительного периода позволила существенно сократить расход кремний- и марганецсодержащих ферросплавов, снизить расход чугуна. Стойкость футеровки в кислых печах оставалась на приемлемом для экономических показателей литейного цеха уровне (не менее 6 мес).

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: ryaboiy@gmail.com

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ФИЛЬТРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ

© Г. Г. Немсадзе¹, Р. А. Джоджуа¹, д. т. н. А. Н. Смирнов², К. Н. Шарандин³, Д. В. Рябий³ (✉)

¹ ПАО «ЗНВКИФ» «General Investment Resources», г. Киев, Украина

² Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН, г. Киев, Украина

³ GIR-ENGINEERING Ltd, г. Днепр, Украина

Непрерывная трансформация металлургического комплекса в последние 3–5 лет, связанная с дифференциацией выплавляемого сортамента и модернизацией технологических агрегатов, характеризуется ужесточением требований, предъявляемых к качеству металлопродукции. Огромную роль в повышении качества непрерывнолитого сортамента играют технологические системы, способствующие снижению загрязнения стали неметаллическими включениями, за счет обеспечения должного рафинирования в промежуточном ковше. Ввиду того что процесс непрерывной разливки стали является заключительным этапом сталеплавильного передела, который непосредственно влияет на качество металлопродукции, то и рафинирование металла в промежуточном ковше необходимо рассматривать как важный и эффективный этап борьбы с неметаллическими включениями.

Развитие технологии продувки стали инертным газом в промежуточном ковше сфокусировалось на достижении двух целей: транспортировка неметаллических включений к шлаку и обеспечение перемешивания жидкой ванны, способствующего увеличению площади поверхности раздела фаз газ – жидкость – включения. Для эффективного рафинирования металла в объеме промежуточного ковша используется целый ряд конструктивных особенностей и внутренних устройств: элементы типа «турбостоп», фильтрационные перегородки и пороги. Эти приспособления формируют движение конвективных потоков стали в промежуточном ковше и обеспечивают всплытие в шлак неметаллических включений. Однако удаление неметаллических включений в промежуточном ковше возможно только при условии обеспечения продувки металла инертным газом в пузырьковом режиме при сравнительно низких расходах вдуваемого аргона.

Для организации продувки металла инертным газом в пузырьковом режиме применяются продувочные

блоки, установленные непосредственно в днище промежуточного ковша и позволяющие обеспечить объем вдуваемого газа от 4 до 16 л/мин.

В настоящей работе представлена высокоэффективная универсальная фильтрующая система (УФС), разработанная компанией GIR. Система внедрена на одном из металлургических предприятий, оборудованном слябовой МНЛЗ, и включает три позиции:

- «турбостоп», оригинальная конструкция которого предусматривает направление и распределение потоков жидкого металла вдоль границы раздела фаз шлак – металл, что, в свою очередь, обеспечивает интенсивную ассимиляцию неметаллических включений шлаком за счет увеличения удельной площади контакта;

- защитная перегородка, основной функцией которой является торможение потоков металла, движущихся по дну промежуточного ковша. Перегородка позволяет увеличить срок пребывания металла в промежуточном ковше;

- продувочный блок, через который в расплав подается инертный газ.

В качестве основных продувочных элементов использованы корундовые трубки, в которых выполнены «калиброванные» каналы определенного диаметра. Оригинальная конструкция продувочного блока предполагает, что продувочные трубки устанавливаются на определенном расстоянии друг от друга, а между ними находятся щелевые каналы. Такая вариация дутьевых компонентов позволяет с помощью калиброванных отверстий сформировать «завесу» мелких пузырьков аргона, обеспечивая большую удельную поверхность раздела фаз, которая обладает флотационными свойствами, т. е. «захват» включений с последующим всплытием в шлак, а щелевые каналы за счет направленных потоков способствуют эффективному удалению укрупненных включений.

Выбор схемы расположения и геометрических параметров элементов системы УФС осуществлялся на

основании результатов физического моделирования. Инсталляция УФС в промежуточный ковш и монтаж аргопровода не вызывают дополнительных трудностей, что свидетельствует о ее универсальности. Наилучшие результаты рафинирования металла достигнуты при расходе вдуваемого газа через продувочный блок 7–9 л/мин. Такой расход позволяет обеспечить стабильную газопроницаемость в течение всего периода эксплуатации; при этом поверхность покровного шлака над блоком практически не подвергается

«бурлению» и разрушению. Следует отметить, что при более высоких расходах газа на уровне 12–15 л/мин наблюдается интенсивное бурление в зоне выхода пузырьков, что обуславливает дополнительное загрязнение стали в промежуточном ковше из-за вовлечения частиц шлака в циркуляционную зону металла.

Разработанная система УФС позволяет снизить диапазон общего индекса загрязненности металла неметаллическими включениями за счет комплексного подхода к рафинированию металла в промежуточном ковше.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ФУТЕРОВКА ЭЛЕМЕНТОВ КЛАДКИ, ПОДВЕРЖЕННАЯ ПОВЫШЕННОМУ ЭРОЗИОННОМУ ИЗНОСУ

(✉)

E-mail: a.gulyaeva2012@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Словиковский, А. В. Гуляева** (✉), **В. А. Комаровский, В. В. Золотухин, В. А. Шемелин**
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Анализ работы агрегатов цветной металлургии, выполненный авторами, показал, что разрушение магнезиальной футеровки происходит не только за счет температурных и химических факторов, но и в результате эрозионно-абразивного воздействия среды. Это наблюдается, например, в районе фурменной зоны, боковых частей конвертеров, в шлаковых летках рудно-термических печей (РТП), печей обеднения при производстве никеля, печей для выплавки олова и печей КИВЦЭТ, а также в футеровке шламовых перегонов печей ПЖВ. Сравнительные данные по сопротивлению магнезиальных огнеупоров различных марок абразивному воздействию среды в литературе отсутствуют. Цель исследования — получить в одинаковых условиях данные по износостойкости различных магнезиальных огнеупоров, применяемых в цветной металлургии. Ряд факторов определяют абразивную износостойкость огнеупоров: твердость зерен крупнозернистой составляющей, состав и полнота спекания тонкомолотой составляющей и др. При недостаточном спекании связи под воздействием струи расплава зерна периклаза и периклазошпинелида выкрашиваются и способствуют дополнительному абразивному износу.

Наиболее изнашиваемой частью огнеупорной футеровки рудно-термических печей на Побужском никелевом заводе являются шпуровые, выполненные из пе-

риклазохромитового кирпича. Пропускная стойкость шлаковых шпуров 6000–8000 т. Для шпуровых узлов характерен эрозионный износ огнеупора, так как скорость струи шлака и металла достигает 10–20 м/с. Авторами было предложено использовать в летках и шпуровых узлах фурменные блоки ПХПФБ-1 комбината «Магнезит» с прямоугольным сечением (ТУ 14-200-140-75). Проведены промышленные испытания, которые показали увеличение стойкости шпуровых узлов в 1,8–2,2 раза. Пропускная способность возросла до 17500 т.

Как показали исследования различных огнеупоров магнезиального состава в узлах футеровки, подверженных эрозионному износу, износо- и шлакоустойчивость связаны почти пропорционально. Поэтому по показателям износостойчивости можно прогнозировать службу тех или иных огнеупоров без дорогостоящих испытаний на шлакоустойчивость. Испытания различных огнеупоров магнезиального состава в узлах футеровки плавильных агрегатов, подверженных в большей степени абразивному износу, показали, что наиболее стойкими являются огнеупоры периклазохромитового состава на основе плавленого зерна (ПХП) производства Группы «Магнезит». Применение этих огнеупоров в элементах кладок, подверженных повышенному эрозионному износу, повышает стойкость футеровки печей ПВ, РТП, вельц-печей и горизонтальных конвертеров в 1,5–2,5 раза.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАЗОГРЕВА ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ НА СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРНОЙ КЛАДКИ

(✉)

E-mail: a.gulyaeva2012@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Словиковский, А. В. Гуляева** (✉), **В. А. Комаровский, В. А. Шемелин**
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

Износ футеровки высокотемпературных металлургических агрегатов периодического действия (конвертеры, вельц-печи, вращающиеся печи, сталеразливочные ковши и т. д.) при службе происходит в основном путем скалывания вследствие возникающих в футеровке термических напряжений. При пуске конвертеров без предварительного разогрева футеровки размеры скола кладки от первичного термоудара достигают 150 мм.

Анализ службы футеровки показал, что поверхностные слои кладки, обращенные в рабочее пространство конвертера, при быстром нагреве футеровки испытывают напряжения сжатия, при быстром охлаждении — находятся под воздействием растягивающих напряжений. При прочих равных условиях для футеровки опаснее быстрое охлаждение, чем быстрый нагрев, вследствие плохой сопротивляемости

огнеупоров растяжению и хорошей сопротивляемостью сжатию. В практике часто встречаются случаи разрушения футеровки в результате недостаточного предварительного разогрева кладки или его отсутствия. Для уменьшения влияния напряжений, возникающих при затрудненном расширении кладки, авторами предложены и испытаны в надфурменной зоне горизонтальных конвертеров никелевого производства (Уфалейский никелевый комбинат, комбинат «Южуралникель») компенсационные прокладки в виде картона или толя из расчета 6 мм температурных швов на 1 пог. м кладки. В результате продолжительность кампании конвертеров, определяемая в основном стойкостью фурменного пояса и надфурменной зоны, увеличилась на 12–20 %.

Следовательно, механическое растрескивание огнеупора происходит вследствие недостаточного количества температурных швов в огнеупорной конструкции, в арочных конструкциях — вследствие одностороннего нагрева внутренней поверхности свода. В обоих случаях происходит локальная концентрация напряжений, приводящая к разрушению огнеупора. Служба огнеупоров в конвертерах начинается с момента сушки и разогрева футеровки, их режимы в значительной мере определяют скорость износа огнеупоров в начальный период кампании. Сушка и разогрев футеровки конвертеров после капитального и текущего ремонтов имеет также важное значение для последующей службы огнеупоров, особенно при применении огнеупоров в увлажненном и замороженном состоянии.

Наиболее оптимальным режимом сушки и разогрева конвертеров после капитального ремонта, по

нашему мнению, является режим, применяемый на Алмалыкском горно-металлургическом комбинате. Длительность сушки и разогрева 48 ч (20 ч сушка и 28 ч разогрев). Скорость подъема температуры до 300 °С 15 °С/ч в течение 18 ч, от 800 до 1200 °С 40 °С/ч в течение 10 ч. Сушку и разогрев футеровки конвертеров ведут мазутными горелками, вставленными в фурменные трубки. Изучение влияния продолжительности сушки и разогрева футеровки конвертеров на скорость износа огнеупоров показало, что с увеличением затрат времени на эти процессы скорость износа огнеупоров уменьшается. Традиционная кладка швов футеровки с использованием сухих огнеупорных порошков неэффективна и уменьшает срок ее службы. При футеровании агрегатов периодического действия необходимо применять кладочные растворы, защитные обмазки, торкрет-массы для резкого снижения термических напряжений в кладке. Изделия на основе плавящихся материалов следует разогревать до температуры службы с меньшей скоростью, чем спеченные.

Разработаны мероприятия по повышению стойкости футеровки тепловых агрегатов (конвертеров). Для решения этой задачи проведены исследования механизма разрушения футеровки тепловых агрегатов при разогреве и остывании, изменении теплофизических свойств огнеупоров различного состава, а также огнеупоров, пропитанных медно-никелевым штейном. Изучены графики сушки и разогрева футеровки. Разработанные на основании полученных результатов мероприятия при опробовании их в промышленных условиях позволили поднять стойкость футеровки конвертеров на 25–30 % без особых материальных затрат.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

РАЗРАБОТКА СТЕНДА ДЛЯ ПОДГОТОВКИ КОМПЛЕКТА ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША

(✉)

E-mail: toch56@mail.ru

© Д. т. н. Виктор В. Точилкин¹(✉), О. Н. Чиченева², В. И. Умнов³, Василий В. Точилкин¹

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

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

³ ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск, Россия

МНЛЗ имеют определяющее значение в подготовке непрерывнолитых заготовок в металлургическом производстве. Один из важнейших элементов МНЛЗ — система промежуточный ковш (ПК) — кристаллизатор, определяющая движение жидкой стали и формирование слитка. Для рациональной работы ПК с жидкой сталью ковш подготавливают на специальном стенде. Стенд для оснащения ПК комплектом огнеупорных изделий снабжают агрегатами и узлами с гидравлическим приводом (ГП), обеспечивающим отделение вышедших из строя огнеупорных изделий, отработавших в предыдущем цикле разливки, от основной бетонной футеровки промежуточного ковша и удаление их в процессе поворота ковша. Представлена модернизированная система ГП стенда для обслуживания ПК с использова-

нием гидравлической аппаратуры с пропорциональным управлением. Проведены расчеты механизма поворота ПК, учитывающие возможные остаточные массы металла в ковше, механизмов поступательного передвижения и ГП стенда. Разработанный ГП на базе аппаратуры с пропорциональным управлением обеспечивает рациональное перемещение механизмов и самого ПК при обслуживании на стенде без нанесения повреждений основному бетонному слою футеровки ПК. Таким образом, при совершенствовании и разработке процессов разливки стали важную роль выполняют системы металлургических агрегатов, используемые для оснащения их огнеупорными изделиями при подготовке. Это обеспечит стабильность разливки при применении ПК на МНЛЗ и повышение качества металла.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ИННОВАЦИОННОГО МЕТАЛЛОПРИЕМНИКА ДЛЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ СЛЯБОВЫХ МНЛЗ

(✉)

E-mail: ssuharev@magnezit.com

© М. Ю. Турчин¹, С. В. Сухарев² (✉), к. т. н. А. В. Заболотский³, А. В. Шестаков³, А. А. Бердышев³, А. В. Скрипник²¹ ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия² ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия³ ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Рассмотрены особенности условий работы промежуточных ковшей слабовых МНЛЗ на примере 27-т агрегатов ККЦ ПАО «Северсталь». Приведены результаты математического моделирования гидродинамики в промежуточном ковше с различного типа гасителями турбулентности входящей струи. Разработан, защищен патентом и внедрен металлоприемник (бренд РЕЙНСТРИМ/REINSTREAM®) с волнистой внутренней поверх-

ностью, предназначенный для повышения качества непрерывнолитой заготовки. Металлоприемник обеспечивает увеличение стабильности и технологичности процесса непрерывной разливки за счет специальной конструкции, необходимую организацию потоков жидкой стали и удаление неметаллических включений в промежуточном ковше, возможность повышения серийности разливки методом «плавка на плавку».

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СУХИХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША

(✉)

E-mail: a.goncharov@energots.info

© Д-р Р. Фехнер¹, д-р Р. Бросс¹, Д. В. Крутиков¹, А. А. Гончаров² (✉)¹ Компания Weerulin GmbH, г. Мюльхайм-на-Руре, Германия² ООО «Энерготехсинтез», г. Красногорск Московской обл., Россия

Высокий уровень конкуренции на мировом рынке в металлургическом секторе, постоянно повышающиеся требования к качеству выпускаемой продукции, стремление производителей стали к сокращению удельных затрат ведут к поиску новых технологий, позволяющих добиться поставленных задач и обеспечить конкурентные преимущества.

Сухие терморреактивные смеси на резольном связующем в настоящее время широко применяют при разливке стали на МНЛЗ в Германии. Эти смеси имеют ряд преимуществ перед стандартными торкрет-массами для мокрого способа нанесения, такие как простая технология нанесения, отсутствие в связующих компонентах свободной оксид кремния и сокращение расхода энергоносителей за счет исключения предварительной сушки промежуточного ковша. Так же, как и при производстве торкрет-масс для мокрого торкретирования, возможно сочетание множества стандартных сырьевых материалов.

Начиная с конца 1960-х годов компания Weerulin GmbH производит огнеупорную продукцию для металлургических заводов. В 2015 г. в Германии начало работу совместное предприятие Weerulin – Corwintec GmbH, официальным его представителем в Российской Федерации является компания ООО «Энерготехсинтез». Тесное и взаимовыгодное сотрудничество с производителями стали в Германии позволило компании Weerulin GmbH накопить необходимый опыт и стать одним из пионеров разработки технологии сухих терморреактивных смесей в 1980-х годах. С конца 1980-х годов эта технология была успешно внедрена на ведущих металлургических заводах Германии. За этот период на металлургических предприятиях было

произведено 42,1 млн т стали. При этом чуть больше половины общего объема стали было произведено по стандартной технологии мокрого торкретирования, остальная часть — по технологии сухих терморреактивных смесей (при изготовлении футеровки промежуточных ковшей). Рассматривая актуальную ситуацию в российской металлургической промышленности с объемом производства 70,8 млн т стали в 2016 г., можно лишь отметить, что почти все количество стали производится с применением стандартной технологии мокрого торкретирования.

Сравнивая особенности двух технологий изготовления футеровки промежуточных ковшей, можно отметить следующее. Технология мокрого торкретирования — это технология изготовления футеровки промежуточных ковшей торкрет-массами магнезиального или магнезиально-оливинового состава с добавкой затворяющей воды в количестве от 20 до 30 % в зависимости от конкретного состава массы. Торкрет-массы наносятся на арматурную футеровку промежуточного ковша с применением специальной торкрет-установки. Технология сухих смесей — это технология изготовления футеровки промежуточных ковшей сухими массами магнезиального состава методом заполнения зазора, образующегося при установке специального шаблона в промежуточный ковш между арматурной футеровкой и шаблоном.

Компания Weerulin – Corwintec GmbH предоставляет технологические решения, которые в полной мере удовлетворяют высоким требованиям заказчика и позволяют сохранять конкурентные преимущества на рынке высококачественной металлургической продукции. В данной статье сделан обзор технологий

изготовления футеровки промежуточных ковшей, применяемых на сегодняшний день на металлургических предприятиях. Сделан сравнительный анализ технологий мокрого торкретирования промежуточных ковшей и сухих смесей для футеровки с указанием преимуществ и недостатков каждой из них. Приведены особенности технологий с указанием основных параметров процесса, физико-химических свойств ма-

териалов, особенности применения и использования необходимого дополнительного оборудования. Представлен расчет инвестиционных и эксплуатационных затрат на примере использования двух технологий. Показаны экономические преимущества технологии сухих терморективных смесей. Приведен сравнительный анализ затрат на энергоносители и показана возможность их снижения.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ
АГРЕГАТАХ

(✉)

E-mail: tyarushina@magnezit.com

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ПРЯМОСВЯЗАННЫХ ОГНЕУПОРОВ ВО ВСАСЫВАЮЩЕМ ПАТРУБКЕ RH-ВАКУУМАТОРА

© К. т. н. **Т. В. Ярушина**¹ (✉), **А. А. Платонов**¹, **А. О. Мигашкин**¹, **И. В. Аношкин**², **А. А. Бессольников**³,
М. А. Ерошин¹

¹ ООО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

² ООО «Группа «Мagneзит», г. Магнитогорск, Россия

³ ООО «Группа «Мagneзит», г. Нижний Тагил, Россия

Приведены результаты исследований с минералогической точки зрения огнеупорных изделий марки ХПП-1 производства комбината «Мagneзит» на основе плавленного периклазохромита (шпинелида) после службы во внутренней футеровке всасывающего патрубка RH-вакууматора на двух предприятиях, на которых технология внепечной обработки металла включает использование различных добавок к ковшевому шлаку. На одном предприятии патрубков эксплуатировали в контакте со шлаком, содержащим в качестве гомогенизирующей добавки плавиковый шпат с глиноземистым шлакообразующим компонентом, на втором предприятии — со шлаком, для гомогенизации которого использовали только плавиковый шпат. В обоих случаях

патрубки отслужили по 100 плавов, длительность эксплуатации 1550–1800 мин.

Установлено, что глубина инфильтрации компонентов шлакового расплава зависит от качества используемого огнеупора, вида гомогенизирующей добавки к шлаку в сталеразливочном ковше, используемых раскислителей и шлакообразующих материалов. Шлак, содержащий комбинацию плавикового шпата с глиноземистым шлакообразующим компонентом, проникает в микроструктуру огнеупора на большую глубину, чем при добавке только плавикового шпата, что приводит к изменению первоначального фазового состава изделия с образованием большего количества вторичных фаз.



Ю. А. Пузырёв¹, К. Т. Н. В. А. Райко¹, В. Н. Абакумов¹, И. В. Фокин¹ (✉),
К. Т. Н. Э. А. Вислогузова², Д. В. Сушников², А. А. Котляров², С. А. Кимбар²

¹ Компания «Везувиус», Москва, Россия

² АО «ЕВРАЗ НТМК», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.762.32:669.184.124.3

КОНСТРУКЦИЯ СТЫКА ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРА С ОТЪЕМНЫМ ДНИЩЕМ

Приведены результаты опытно-промышленных испытаний рабочего слоя футеровки компании «Везувиус» для конвертеров ЕВРАЗ НТМК. В концепции дизайна футеровки использован инновационный стык между нижним конусом и отъемным днищем, выполненный из формованных изделий.

Ключевые слова: футеровка конвертера, конструкция стыка футеровки с отъемным днищем, периклазоуглеродистые изделия.

Футеровка конвертера работает в тяжелых условиях, подвергаясь воздействию высоких температур, термических напряжений, возникающих из-за колебаний температуры, ударов шихтовых материалов при загрузке и знакопеременных нагрузок, обусловленных вращением конвертера. Она изнашивается также в результате химического взаимодействия со шлаком и эрозионного действия потоков металла и шлака. Современные требования к футеровке конвертеров сочетают в себе необходимость достижения высокой стойкости при минимальных затратах на огнеупорные материалы, обеспечивая в конечном счете снижение удельных затрат по огнеупорам на 1 т металла. Эта задача решается путем применения огнеупоров высокого качества, совершенствования проектов конструкции футеровки для ее наиболее равномерного износа, что достигается за счет использования огнеупоров, различающихся по качественным показателям, но наиболее адаптированных к тому или другому участку футеровки, а также за счет разных типоразмеров изделий. Однако в футеровке конвертеров все же остаются зоны повышенного износа, наличие и степень которого зависят от конструкции конвертера и технологии металлургического процесса. Именно эти зоны в основном и определяют продолжительность кампании футеровки.

В настоящее время используются конвертеры с цельным корпусом (глухондонные) и с отъемным днищем. Существующая схема кладки

глухондонного конвертера обеспечивает плотный контакт футеровки стен и днища конвертера [1]. В данном случае кладка формованными огнеупорными изделиями осуществляется таким образом, что проникновение металла в стык футеровки между вертикальными стенками и днищем практически невозможно (рис. 1, а). При увеличении садки единичного сталеплавильно-

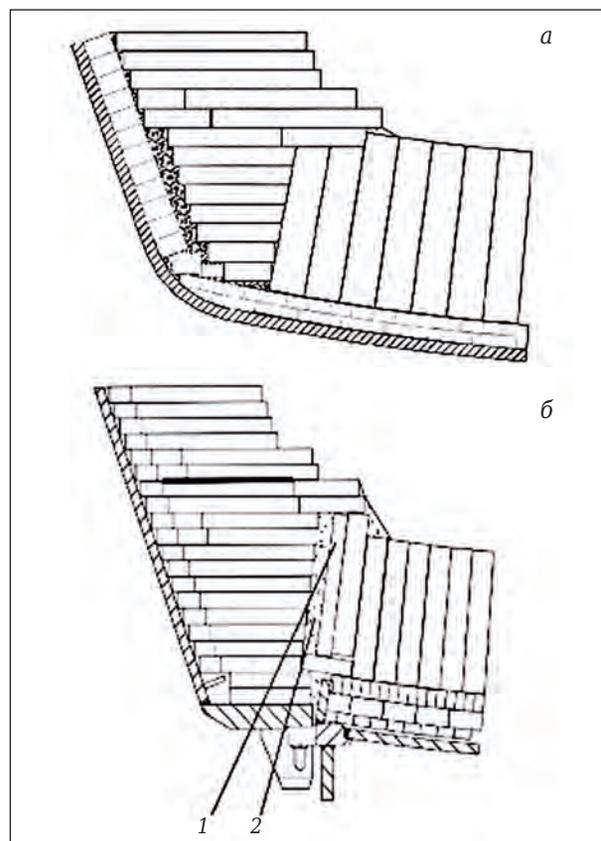


Рис. 1. Конструкция стыка футеровки глухондонного конвертера (а) и конвертера с отъемным днищем (б): 1 — установочный кирпич по периметру прилегающего днища; 2 — набивная масса



И. В. Фокин
E-mail: Igor.Fokin@vesuvius.com

го агрегата получили также распространение конвертеры с отъемным днищем. В этом случае футеровка стыка выполняется по-другому (рис. 1, б) [2, 3].

На ЕВРАЗ НТМК используются 160-т конвертеры с отъемным днищем. Преимущество таких конвертеров — облегчение и ускорение проведения ремонта футеровки. После съема днища ускоряется охлаждение, облегчается разрушение изношенной футеровки и подача в полость конвертера огнеупоров для новой кладки по сравнению с подачей футеровочных материалов сверху через узкую горловину конвертера. Автономная кладка футеровки днища позволяет сократить временные затраты на футеровку конвертера в целом.

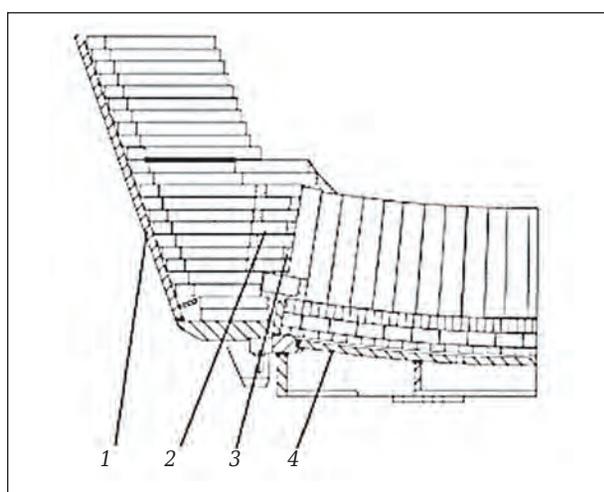


Рис. 2. Новая конструкция стыка футеровки конвертера с отъемным днищем: 1 — изделия для арматурного слоя стен; 2 — новый дополнительный формат кирпича; 3 — набивная масса; 4 — отъемное днище

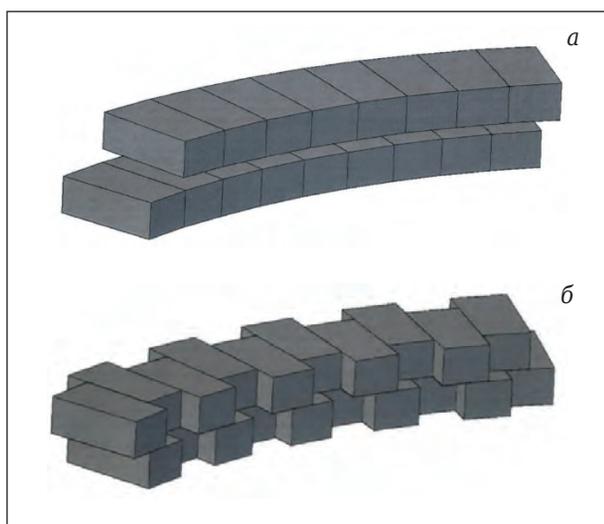


Рис. 3. Конструкция стыка футеровки конвертера с отъемным днищем в формате 3D: а — вариант 1; б — вариант 2

Огнеупорная футеровка в конвертере с отъемным днищем выполняется с разделением операций: вертикальные стенки и конусная часть выкладываются непосредственно в конвертере, а отомкнутое днище — отдельно, на специальном стенде. Раздельно зафутерованные днище и вертикальную часть конвертера соединяют и завершают кладку, используя набивные огнеупорные массы для окончательной стыковки и уплотнения футеровки. Основным недостатком конструкции конвертера с отъемным днищем обычно считается меньшая надежность футеровки в нижней части конвертера, а именно в зоне стыка обеих частей кожуха. Опережающий износ футеровки в этой зоне требует дополнительного расхода огнеупорных ремонтных материалов для поддержания работоспособности этой зоны в течение кампании. Таким образом, для конвертеров с отъемным днищем стык кладки стенки конвертера и днища является «узким», наиболее уязвимым местом для проникновения жидкого металла и шлака в стык, т. е. в глубь футеровки. Это обусловлено тем, что набивная масса в данном случае выполняется в сложных технологических условиях, поскольку трамбование массы производится в узкой кольцевой зазор на достаточную большую высоту кирпича днища. Набивная масса при трамбовании всегда уступает по плотности и пористости формованным периклазоуглеродистым изделиям, которые прессуются на мощных гидравлических или многоударных фрикционных прессах; в данном случае процесс трамбования усугубляется высотой набивного слоя. Кроме того, значительно большее количество углерода, присутствующее в формованных изделиях, обеспечивает им повышенную шлако- и металлоустойчивость по сравнению с набивными массами. Поэтому практически на всех кампаниях независимо от производителя огнеупоров визуально и с помощью сканера отмечается повышенный износ футеровки в зоне стыка по всей окружности цилиндра корпуса.

В этой связи сотрудники компании «Везувиус» разработали вариант конструкции стыка футеровки конвертера с отъемным днищем (рис. 2). Предлагаемая конструкция огнеупорной кладки в зоне стыка позволяет уравновесить износ в зоне стыка с износом огнеупоров в вертикальных стенах и днище, т. е. приблизить износ футеровки к износу футеровки в нижней части глухондонного конвертера. В качестве примера реализации полезной модели «Конструкция стыка огнеупорной футеровки конвертера с отъемным днищем» [4] предлагается аксонометрическая иллюстрация двух рядов кладки (рис. 3). После прилегания днища к корпусу конвертера кладку осуществляют по варианту 1 или 2 с последующим уплотнением зазоров огнеупорной массой. Предлагаемая конструкция стыка выгодно отличается от существующей конструкции футеровки конвертера с отъемным днищем.

Количество материала, используемого для ухода за футеровкой конвертера, и операций на ремонт его нижней части

Материал	Расход, т	Удельный расход, кг/т	Количество операций	Норма, кг/т
Огнеупор для наварки:				
брикет	295,2	0,355	79	0,643
б/у кирпич	132,65	0,159	41	0,40
Итого огнеупоров для наварки	427,85	0,514	120	1,043
Массы:				
ремонтные	21,31	0,026	58	0,057
торкрет-массы	162,1	0,195	222	0,230
Всего материалов	611,26	0,734	—	1,34

Из рис. 3 видно, что стык футеровки заполнен кольцевой кладкой из огнеупорных изделий и выполнен со сдвигом слоев по фронту. Швы между огнеупорами разных слоев кольцевой кладки выполнены несовпадающими. Зазоры в кладке, образовавшиеся по кольцу от поочередного сдвига огнеупоров в ту или другую сторону, заполняются набивной массой и трамбуются. Условие трамбования (высота заполнения, равная толщине кирпича) обеспечивает более качественное выполнение набивки по сравнению с обычной футеровкой. За счет закрытия набивной массы периклазоуглеродистым огнеупором с каждым последующим рядом кладки создается ступенчатая схема футеровки стыка, которая обеспечивает преграду проникновению жидких продуктов плавки в глубь футеровки.

В 2016–2017 гг. в конвертерном цехе ЕВРАЗ НТМК проходили испытания футеровки кислородных конвертеров, выполненной из периклазоуглеродистых изделий компании «Везувиус». В концепции дизайна была использована запатентованная полезная модель «Конструкция стыка огнеупорной футеровки конвертера с отъемным днищем». Использование такой схемы заделки стыка преследовало цель увеличить стойкость и снизить количество ремонтных операций стыка и днища. Стойкость футеровки с новой конструкцией стыка, несмотря на более жесткие условия эксплуатации, чем для футеровки с обычной схемой стыка, составила 6418 и 6311 плавок. Износ зоны стыка футеровки днища и нижнего конуса

при использовании полезной модели «Конструкция стыка огнеупорной футеровки конвертера с отъемным днищем» замедлился.

Количество используемых материалов для ухода и поддержания футеровки в рабочем состоянии, а также количество операций на ремонт нижней части конвертера согласно акту (см. таблицу) были ниже нормы на 55,2 %. Таким образом, новая конструкция стыка футеровки для конвертера с отъемным днищем показала преимущество перед обычной футеровкой стыка. Фирма «Везувиус» готова предложить свои услуги для разработки дизайна футеровки с новой концепцией стыка, а также свою продукцию.

Библиографический список

1. **Соколов, Г. А.** Производство стали / Г. А. Соколов. — М. : Металлургия, 1982. — 182 с.
2. **Якушев, А. М.** Справочник конвертерщика / А. М. Якушев. — Челябинск : Металлургия, Челябинское отд., 1990. — 448 с.
3. **Воскобойников, В. Г.** Общая металлургия : уч. для вузов / В. Г. Воскобойников, В. А. Кудрин, А. М. Якушев [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
4. **Пат. 139671 Российская Федерация.** Конструкция стыка огнеупорной футеровки конвертера с отъемным днищем ; опубл. 20.04.2014 г. ■

Получено 12.03.18

© Ю. А. Пузырёв, В. А. Райко, В. Н. Абакумов, И. В. Фокин, Э. А. Вислогузова, Д. В. Сушников, А. А. Котляров, С. А. Кимбар, 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

К. т. н. **Л. М. Аксельрод**¹ (✉), к. т. н. **Т. В. Ярушина**², **А. А. Платонов**²,
А. О. Мигашкин², **И. В. Аношкин**³, **А. А. Бессольников**⁴, **М. А. Ерошин**²

¹ ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

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

³ ООО «Группа «Магнезит», г. Магнитогорск, Россия

⁴ ООО «Группа «Магнезит», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.762.32.017:620.193.46./47]:669.046.517

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ ПЕРИКЛАЗОХРОМИТОВЫХ ПРЯМОСВЯЗАННЫХ ОГНЕУПОРОВ ВО ВСАСЫВАЮЩЕМ ПАТРУБКЕ RH-ВАКУУМАТОРА

Приведены результаты исследований огнеупорных изделий на основе плавленного периклазохромита после службы во всасывающем патрубке RH-вакууматора на двух металлургических предприятиях. На одном предприятии патрубков эксплуатировали в контакте со шлаком, содержащим в качестве гомогенизирующей добавки плавиковый шпат с глиноземистым шлакообразующим компонентом, на втором — со шлаком, для гомогенизации которого использовали только плавиковый шпат. В обоих случаях, но в различных условиях патрубки отслужили по 100 плавов, длительность эксплуатации 1550–1800 мин. Установлено, что глубина инфильтрации компонентов шлакового расплава в огнеупор зависит от вида гомогенизирующей добавки к шлаку в сталеразливочном ковше. Шлак, содержащий комбинацию плавикового шпата с глиноземистой шлакообразующей добавкой, проникает в микроструктуру огнеупора на большую глубину, что приводит к изменению первоначального фазового состава изделия с образованием большего количества вторичных фаз.

Ключевые слова: RH-вакууматор, всасывающий патрубок, периклазохромитовые огнеупоры, шлакообразующая добавка, механизм коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

Внепечная обработка — обязательный раздел в технологии производства высококачественной стали для глубокого рафинирования, экономного легирования и гомогенизации жидкого металла. Основные технологические приемы внепечной обработки стали: контролируемое перемешивание расплава; использование инертного газа, разрежения и вакуума; введение в жидкий металл реагентов рафинирования и легирования; создание безокислительной атмосферы и регулируемых условий удаления примесей в шлак, а также программируемое регулирование температуры жидкого металла [1]. Одним из наиболее эффективных агрегатов для вакуумирования стали является циркуляционный вакууматор типа RH (по названию немецкой фирмы-разработчика Ruhrstahl Heraeus) [2]. В циркуляционном вакууматоре металл из ковша поступает в вакуум-камеру вследствие инъекции инертным газом, подаваемым во всасывающий патрубок, и сливается по сливному патрубку, также погруженному в металл.

Износ огнеупоров зависит преимущественно от следующих факторов: фильтрации расплава шлака и металла в объем огнеупора; химического взаимодействия, происходящего в вакууме между компонентами шлака, жидкого металла и футеровкой; колебаний состава газовой среды и температуры; циклических термомеханических воздействий; конструкции футеровки. Эффективность эксплуатации RH-вакууматора и доля затрат в себестоимости стали при его использовании в технологическом процессе во многом определяются качеством футеровки, в первую очередь футеровки всасывающего патрубка, в котором огнеупоры подвержены максимальному корродирующему воздействию металлошлакового расплава. Наибольшему износу в процессе эксплуатации установки подвергается футеровка всасывающего патрубка, днища и стен вакуум-камеры в зоне ванны металла.

Всасывающий патрубок работает в особо жестких условиях, обусловленных интенсивной циркуляцией расплавленной стали (объем перемещаемого металла может достигать от 100 до 200 т/мин), высокой турбулентностью ее потока под дополнительным воздействием продувки аргоном в сочетании с вакуумом в камере и при наличии термоциклирования: в течение 15–45 мин металл с температурой 1630–1700 °С прокачивается через патрубок, затем футеровка патрубка



Л. М. Аксельрод
E-mail: axelrodlev@yandex.ru

в период между обработкой плавок охлаждается до 1000–1200 °С, а в дальнейшем вновь подвергается интенсивному нагреву при обработке расплавленного металла следующей плавки. Всего за время службы вакууматора в зависимости от его эксплуатационной стойкости осуществляются 80–150 таких циклов, в том числе в сутки от 6 до 11.

Рабочий слой футеровки патрубков обычно выполняют из высокоплотных обожженных периклазохромитовых прямосвязанных огнеупоров, изготовленных из плавленных материалов высокой степени чистоты. Износ периклазохромитовых огнеупоров под воздействием шлака сталеразливочного ковша изучен многими исследователями [3–5], но до сих пор отсутствует единое представление о механизме коррозии, в том числе из-за воздействия шлака, формирующегося после введения в ковш раскислителей (чаще всего Al, Si, Ca) и шлакообразующих материалов. На стойкости огнеупоров отрицательно сказываются процессы восстановления и возгонки компонентов, входящих в состав огнеупоров, и их взаимодействие с продуктами раскисления. При введении раскислителей и шлакообразующих добавок реологические свойства шлака существенно меняются, проникновение компонентов шлака в огнеупор по порам интенсифицируется, его износ ускоряется [2]. Существует мнение [6–16], что в зависимости от состава и основности воздействующего на огнеупор шлака существует возможность подобрать такой состав периклазохромитового огнеупора, который в достаточной степени обеспечит надежность работы металлургического агрегата, а также высокое качество обрабатываемой стали.

Результаты исследований влияния воздействия шлака на стойкость периклазохромитовых огнеупоров разных производителей, проведенных в условиях Уральского института металлов [17, 18] совместно со специалистами НТМК и Группы Магнезит, показали, что при взаимодействии периклазохромитовых огнеупоров со шлаками с высокой растворимостью MgO протекает интенсивная коррозия по границе раздела зерен периклазохромита, периклаза и хромшпинелида. В результате MgO «вымывается» в оксидный расплав, в котором и усваивается шлаком. Зерна хромшпинелида растворяются незначительно из-за низкой растворимости оксидов хрома в маложелезистых шлаках при $\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$. Износ периклазохромитовых огнеупоров магниесодержащими известковоглиноземистыми или известковосиликатными шлаками происходит в первую очередь в результате их проникновения в поры футеровки, взаимодействия с минеральными фазами огнеупора с образованием жидких алюминатов кальция или твердых соединений типа шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, силикатов, в том числе двухкальциевого $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [19–24].

При капиллярном проникновении расплава огнеупор приобретает явно выраженное зональное строение со специфичным химико-минеральным составом зон, с пониженной в сравнении с исходным состоянием открытой пористостью и с иными упругими и теплофизическими характеристиками. Накопление расплава на рабочей поверхности футеровки либо поглощение его в объеме изделия кроме склонности к капиллярной пропитке также связано с природой шпинелидной части изделия (соотношения $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} : \text{Cr}^{3+}$) и с основностью воздействующих шлаков. Таким образом, снижение капиллярной пропитки изделий шлаковыми расплавами позволит снизить склонность огнеупора к образованию зон с различными химико-минеральным составом и физическими свойствами (в первую очередь с разными ТКЛР), а также сохранить природу, взаимное соотношение и распределение фаз, полученных при изготовлении изделий.

Вязкость шлака является важнейшим из динамических свойств. Повышенная вязкость затрудняет тепло- и массоперенос в шлаке, вызывает замедление всех процессов. Вязкость шлака зависит от его температуры и состава [25–27]. В практических условиях шлаки не являются гомогенными. Они содержат значительное количество нерастворившихся твердых частиц CaO и MgO, которые имеют высокую температуру плавления. Значение вязкости нормальных шлаков находится в пределах 0,1–0,3 Па·с [28]. Жидкоподвижные шлаки имеют вязкость менее 0,1 Па·с. Вязкость густых шлаков может достигать 0,8–1,0 Па·с и более. Такая высокая вязкость характерна для кислых шлаков, насыщенных SiO_2 [27, 29]. Для шлаков сталеразливочного ковша, проникающих вглубь огнеупоров футеровки патрубка по порам, характерны постепенное увеличение вязкости по мере перемещения по порам и замедление скорости проникновения из-за повышения концентрации MgO.

Для обеспечения хороших рафинирующих свойств шлак должен обладать низкой вязкостью. Таким требованиям отвечают гомогенные шлаки с низким содержанием твердой фазы [30–32]. Традиционно для оптимизации шлакового режима в агрегате внепечной обработки для повышения рафинирующих свойств шлака, в том числе его десульфуризирующей способности, используется плавиковый шпат. Однако на некоторых металлургических предприятиях существует практика использования при внепечной обработке комбинации плавикового шпата и глиноземистых шлакообразующих [33]. Температура плавления смеси эвтектического состава в системе $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1) около 1270 °С [34]. Соответственно, в зависимости от вида разжигающей добавки шлак претерпевает существенные изменения состава и свойств.

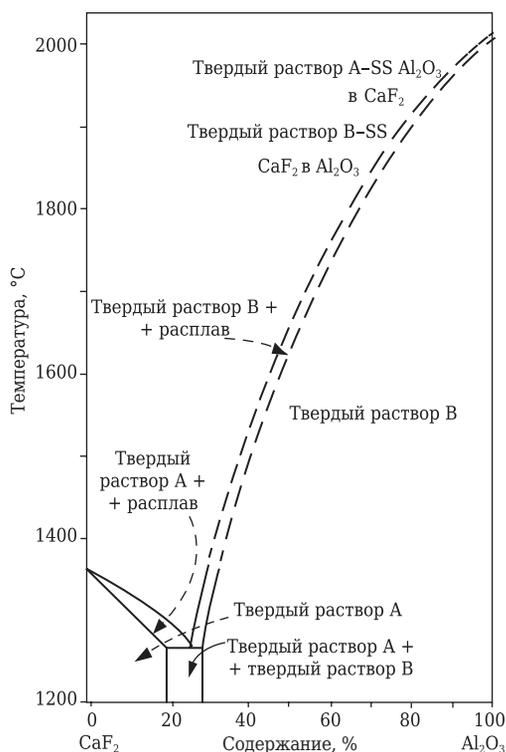


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

В настоящей статье приведены результаты исследований огнеупорных изделий после службы во внутренней футеровке всасывающего патрубка РН-вакууматора. Футеровка изготовлена из огнеупоров марки ХПП-1 производства комбината «Магнезит» на основе плавяного периклазохромита (шпинелида). Исследовали образцы огнеупоров после службы на двух предприятиях, на которых технология внепечной обработки металла включает использование двух разных видов гомогенизирующих добавок. На первом предприятии (А) патрубок эксплуатировали в контакте со шлаком, содержащим комбинацию плавикового шпата с глиноземистым шлакообразующим компонентом, на втором (Б) — со шлаком, для гомогенизации которого использовали только плавиковый шпат.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОГНЕУПОРА ДО СЛУЖБЫ

Производство периклазохромитовых огнеупоров для внепечной обработки стали освоено на комбинате «Магнезит» в конце 70-х – начале 80-х годов после ввода в эксплуатацию цеха по производству плавяных порошков. Изделия марки МХВП на основе плавяного периклазохромитового наполнителя [5] успешно эксплуатировали на ряде предприятий отрасли, в частности в патрубках РН-вакууматора на Магнитогорском металлургическом комбинате. Впоследствии позиции комбината «Магнезит» на рынке были утрачены в связи с более высокой эксплуатационной стойкостью импортных изделий.

За последние годы специалистами Группы Магнезит разработана и освоена на комбинате «Магнезит» технология изготовления высокоплотных прямосвязанных хромитопериклазовых огнеупоров [35], качество которых позволяет гарантировать стойкость футеровки не ниже, чем выполненной из импортных изделий. В настоящее время разработанные изделия с успехом используют на ряде металлургических предприятий, в первую очередь России, они составляют достойную конкуренцию зарубежным аналогам. Ниже приведены типичные физико-химические показатели изделий марки ХПП-1:

Массовая доля, %:

MgO.....	59,8
Al ₂ O ₃	4,98
SiO ₂	0,86
CaO.....	0,76
Fe ₂ O ₃	10,9
Cr ₂ O ₃	21,7

Открытая пористость, %..... 8,0
 Предел прочности при сжатии, %..... 138,8
 Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С:

600.....	14,5
900.....	16,3
1200.....	24,0
1400.....	10,4

Температура начала размягчения под нагрузкой (по ИСО 1893–89), °С..... >1700
 Газопроницаемость, мкм²..... 0,151
 Размер эффективных пор, мкм..... 5,05
 Относительное удлинение в интервале 20–1500 °С..... 1,696

Массу для изготовления изделий марки ХПП-1 готовят в смесителе интенсивного действия, изделия формуют на гидравлических прессах фирмы Laeis, Германия, высокотемпературный обжиг производят в печи периодического действия фирмы HED, США, либо в туннельной печи. Изделия подвергают шлифованию на станках фирмы Wassmer, Германия, затем производят контрольную сборку (стендирование) патрубка с контролем качества вертикальных и горизонтальных швов. Для снижения открытой пористости изделия пропитывают раствором сульфата магния (эпсомита), который впоследствии при разогреве футеровки вакууматора до температуры эксплуатации (800–900 °С) и в процессе службы трансформируется непосредственно в порах в активный MgO. При контакте с проникающим в поры шлаком активный MgO повышает его вязкость, снижая тем самым скорость инфильтрации. Основные физико-технические показатели изделий марки ХПП-1 подтверждают, что огнеупоры производства комбината «Магнезит» аналогичны огнеупорам других фирм, присутствующим на российском рынке. Эффективность найденных и реализованных технологических решений подтверждается также структурными и фазовыми особенностями продукции и, соответственно, ее высокой эксплуатационной стойкостью.

Общая пористость огнеупора марки ХПП-1 до службы, определенная на установке Pascal-240 методом ртутной порометрии, составляет 8,94 %. В поровом пространстве доля «опасных», склонных к заполнению расплавом шлака пор размерами 5–25 мкм составляет 17,82 %, доля пор размерами менее 5 мкм 63,18 %. Распределение пор по размерам показано на рис. 2. Минерально-фазовый состав огнеупора включает периклаз (56–57 %), хромшпинелид (40–42 %), силикаты (2–3 %). Микроструктура огнеупора показана на рис. 3, 4. Зерна периклаза моно- (200–1200 мкм) и поликристаллического строения размерами до 4000 мкм равномерно насыщены микровключениями хромшпинелида размерами 1–8 мкм (в отдельных зернах до 100 мкм), имеют неправильную округло-деформированную форму. Хромшпинелид наблюдается в кристаллах периклаза в виде точечных микровключений, равномерно распределенных по объему зерен, а также в межзеренном пространстве в виде прослоек шириной до 100 мкм. Силикаты монтичеллит $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1490^\circ\text{C}$) и форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ($T_{\text{пл}} = 1890^\circ\text{C}$) присутствуют в межзеренном пространстве в виде пленок толщиной до 15 мкм (см. рис. 4, а). Матрица огнеупора представлена периклазом с включениями вторичного хромшпинелида размерами до 8 мкм и полигональными частицами хромшпинелида размерами до 100 мкм (см. рис. 4, б). Между частицами развиты хромшпинелидные и силикатные прослойки шириной до 15 мкм. Сопряжение частиц тонкомолотой составляющей между собой и с крупными зернами периклаза хорошее.

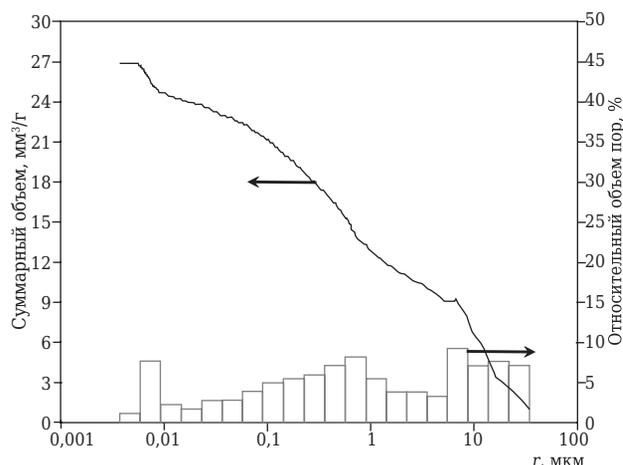


Рис. 2. Распределение пор по размерам в образце изделия марки ХПП-1 до службы: r — радиус пор

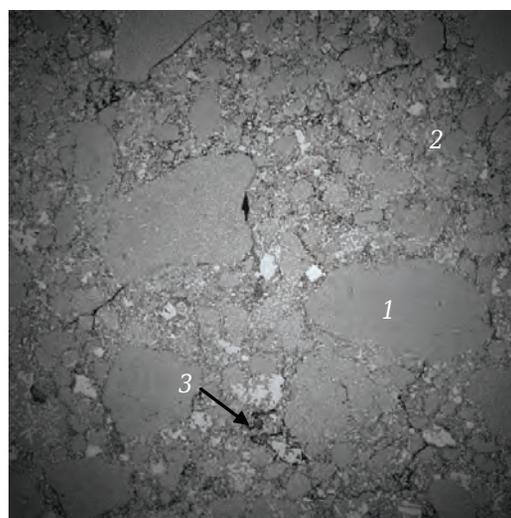


Рис. 3. Общая микроструктура изделия марки ХПП-1 до службы: 1 — зерно плавного периклазохромита; 2 — матрица огнеупора; 3 — поры (РЭМ. Детектор BSE), $\times 15$

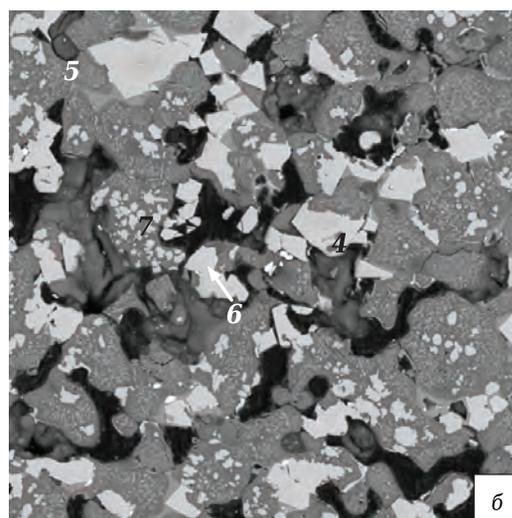
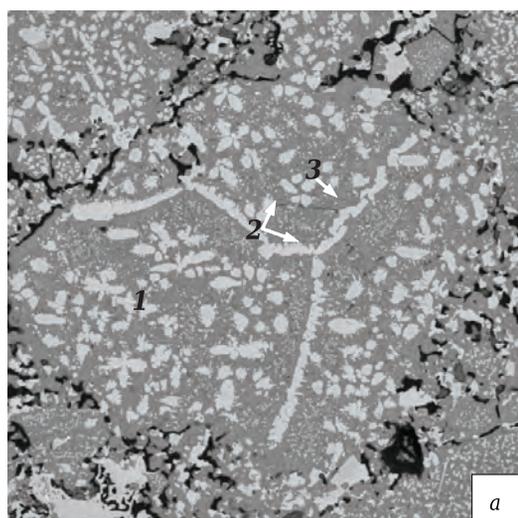


Рис. 4. Изделие марки ХПП-1 до службы: а — зерно плавного периклазохромита, $\times 108$; б — матрица, $\times 482$: 1 — кристалл периклаза с множественными включениями хромшпинелида; 2 — хромшпинелид; 3 — монтичеллит; 4 — частица периклаза с включениями хромшпинелида; 5 — полигональные частицы хромшпинелида; 6 — бадделейт; 7 — поры (РЭМ. Детектор BSE)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Всасывающие патрубки РН-вакууматоров, футерованные огнеупорными изделиями, на предприятиях А (изделие А) и Б (изделие Б) отслужили по 100 плавов, длительность эксплуатации составляла 1550–1800 мин. Изделие А после службы в контакте со шлаком, содержащим комбинацию плавикового шпата с глиноземистой шлакообразующей, имело остаточную толщину более 135 мм. Остаточная толщина изделия Б, контактировавшего со шлаком с добавкой плавикового шпата, составляла от 120 до 130 мм.

Исследования изделий после службы проводили с использованием оптического микроскопа AxioPlan (Carl Zeiss) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Vega 3 (Tescan). Химический состав определяли с поверхности аншлифов с помощью энергодисперсионного детектора (ЭДС) X-Max 80 фирмы Oxford Instruments. Для проведения петрографического исследования были изготовлены аншлифы из срезов, выполненных вдоль всей длины изделий. Выпиленные фрагменты фиксировали в эпоксидной смоле EpoThin. После отверждения смолы образцы были отшлифованы с применением алмазных порошков разной зернистости (от 125 до 15 мкм) и отполированы с помощью водной алмазной суспензии (1 мкм).

МИКРОСТРУКТУРА ИЗДЕЛИЯ А ПОСЛЕ СЛУЖБЫ

Рабочая поверхность изделия А неровная, корродированная, полностью покрыта тонким слоем застывшего металлошлакового расплава. Изделие имеет зональную структуру, которая проявляется на спиле (рис. 5). Мощность рабочей зоны 12–25 мм. Между рабочей зоной и зоной пропитки силикатами наблюдается трещина шириной до 1–2 мм. На удалении вглубь огнеупора на расстояние до 60 мм от рабочей зоны наблюдается область с сетью параллельных трещин. Можно выделить три подзоны размещения трещин: участки, расположенные на глубине 8–10, 15–16 и 27–33 мм. Трещины ничем не заполнены, что позволяет сделать вывод об их термическом происхождении при охлаждении футеровки. Визуально



Рис. 5. Изделие А после службы. На спиле прослеживаются: 1 — шлаковая корочка; 2 — рабочая зона; 3 — зона пропитки силикатами с наличием сетки трещин; 4 — холодная зона

выделяются четыре зоны: шлаковая корочка, застывшая на рабочей поверхности; рабочая зона, непосредственно контактирующая со шлаком; зона пропитки силикатами между наименее измененной (холодной) и рабочей зонами; наименее измененная (холодная зона). Минерально-фазовый состав огнеупора по зонам представлен в табл. 1.

Налипшая на рабочую поверхность шлаковая корочка состоит из полигональных кристаллов шпинелида (феррохромита) с содержанием MnO до 1,8 %. Размеры кристаллов 30–150, в основном 50–100 мкм, между ними наблюдаются пленки двухкальциевого силиката шириной до 100 мкм и включения ожелезненного периклаза неправильной заovalенной формы размерами до 30–80 мкм с кристаллизацией магнезиоферрита (рис. 6, з). Мощность шлаковой корочки 1,4–3,0 мм.

Результатами петрографического анализа подтверждено позонное изменение химического и минерального составов изделия А (табл. 1) со снижением открытой пористости в рабочей зоне, появлением микротрещин, распределяю-

Таблица 1. Минерально-фазовый состав изделия А после службы, %

Минерал	Шлаковая корочка	Рабочая зона	Зона пропитки силикатами	Холодная зона
Периклаз	3–4	47–50	44–48	56–59
Хромшпинелид	–	35–40	38–42	38–42
Феррохромит	77–79	–	–	–
Шпинелид, плеонаст	–	2–4	–	–
Монтчеллит	–	–	5–6	2–3
Мервинит	–	2–3	7–8	–
Двухкальциевый силикат	15–17	7–8	–	–
Магнезиоферрит	1–2	–	–	–
Цирконат кальция	~1	~1	~1	–

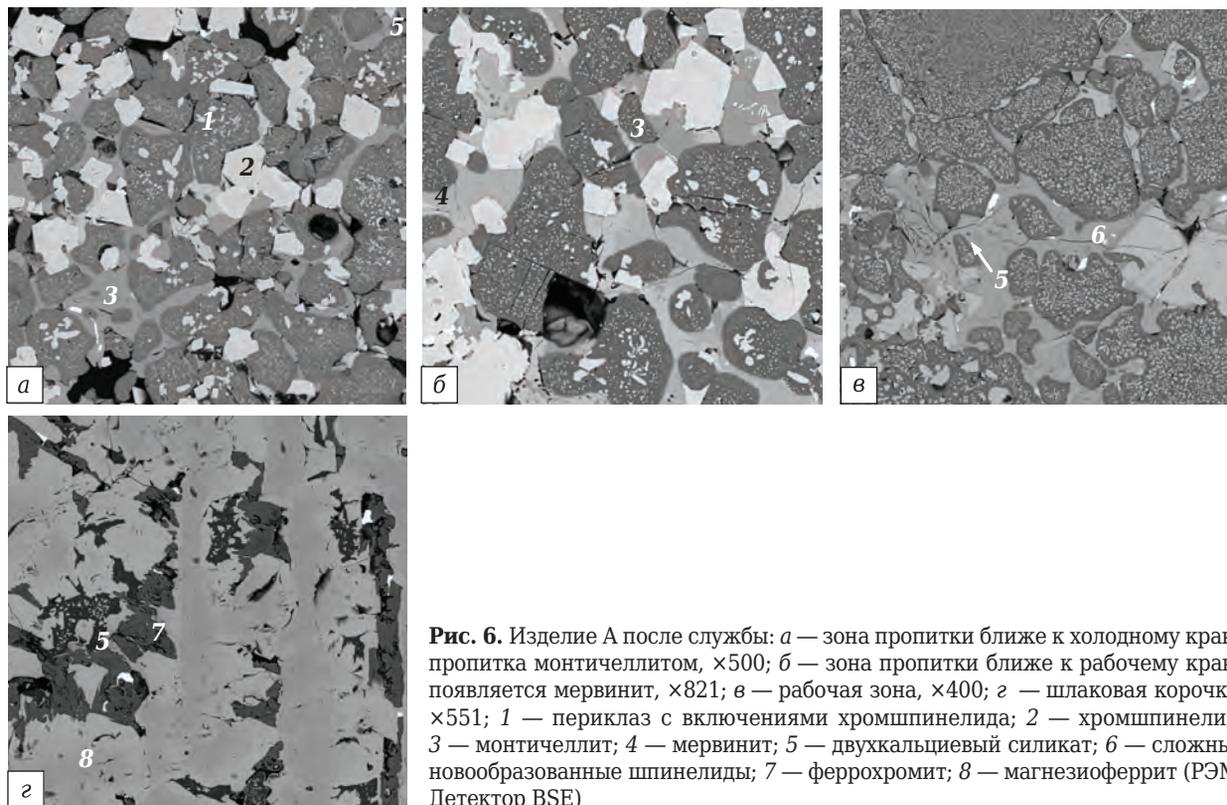


Рис. 6. Изделие А после службы: а — зона пропитки ближе к холодному краю, пропитка монтичеллитом, $\times 500$; б — зона пропитки ближе к рабочему краю, появляется мервинит, $\times 821$; в — рабочая зона, $\times 400$; г — шлаковая корочка, $\times 551$; 1 — периклаз с включениями хромшпинелида; 2 — хромшпинелид; 3 — монтичеллит; 4 — мервинит; 5 — двухкальциевый силикат; 6 — сложные новообразованные шпинелиды; 7 — феррохромит; 8 — магнезиоферрит (РЭМ. Детектор BSE)

щихся параллельно каналу патрубка. При взаимодействии с металлшлаковым расплавом огнеупор в рабочей зоне претерпел изменения. Рабочая зона характеризуется очень плотной, местами монолитной микроструктурой, границы между отдельными частицами, зернами и кристаллами практически неразличимы (рис. 7). Периклаз и хромшпинелид насыщаются ионами железа и в незначительной степени марганца. При этом в зернах периклазохромита вместо хромшпинелида образуются включения шпинелида типа магнезиоферрихромита состава, мас. %: MgO 13–16,5, Al₂O₃ 3,5–4,5, Cr₂O₃ 16–19, Fe₂O₃ 50–64, MnO 1,2–1,7. По данным микрозондового анализа, содержание основных оксидов по общему анализу зерен периклазохромита следующее, мас. %: MgO 45,8–65, Al₂O₃ 2,6–2,7, SiO₂ <0,4, CaO <0,3, Cr₂O₃ 14–17, Fe₂O₃ 14–36, MnO 0,4–1,0, в хромшпинелиде — MgO 14–15, Al₂O₃ 4–5, Cr₂O₃ 24–26, Fe₂O₃ 50–53, MnO 1,3–1,8. Мощность рабочей зоны 8–20 мм.

Зона пропитки силикатами мощностью 80–85 мм расположена между рабочей и холодной зонами. Характеризуется пропиткой и частичным заполнением порового пространства силикатами (рис. 6, а, б), за счет чего пористость этой зоны по сравнению с холодной снижается до 4–6 %. Поры в основном закрытые, изолированные, размерами до 150 мкм, преобладающие 30–70 мкм. При продвижении к рабочей зоне начиная от холодной зоны происходит постепенная смена одного силиката

на другой. Поровое пространство зоны пропитки силикатами частично заполнено монтичеллитом CaO·MgO·SiO₂ ($T_{пл} = 1485 \text{ }^\circ\text{C}$), по мере приближения к горячему рабочему краю содержание этого силиката уменьшается; появляется мервинит 3CaO·MgO·2SiO₂ ($T_{пл} = 1575 \text{ }^\circ\text{C}$), содержание которого растет по мере приближения к рабочей зоне, а вблизи рабочей зоны

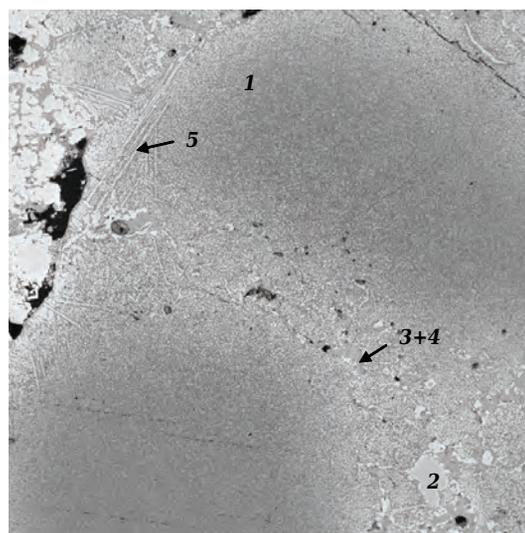


Рис. 7. Микроструктура рабочей зоны изделия А после службы в циркуляционном вакууматоре, $\times 65$: 1 — периклазохромит; 2 — хромшпинелид; 3 — двухкальциевый силикат; 4 — мервинит; 5 — магнезиоферрихромит (иглы); черное — поры. (РЭМ. Детектор BSE)

Таблица 2. Химический состав (изделие Б) зернистой составляющей и хромшпинелида в матрице по зонам, мас. %

Оксид	Огнеупор в состоянии поставки	Холодная зона	Переходная зона ближе к холодной	Рабочая зона ближе к переходной	Рабочая зона ближе к шлаковой корочке	Шлаковая корочка
<i>Зернистая составляющая</i>						
MgO	59,8	73,50	75,99	59,88	51,31	28,05
Al ₂ O ₃	4,98	2,68	3,62	3,95	7,49	7,62
Cr ₂ O ₃	21,7	16,79	13,26	5,97	2,34	0,55
Fe ₂ O ₃	10,9	6,42	6,55	28,68	32,52	61,07
MnO	–	–	–	0,71	5,36	2,03
<i>Матрица (новообразования хромшпинелида)</i>						
MgO	24,77	–	–	–	19,31	–
Al ₂ O ₃	13,61	–	–	–	15,62	–
Cr ₂ O ₃	45,20	–	–	–	40,80	–
Fe ₂ O ₃	15,82	–	–	–	21,75	–
MnO	–	–	–	–	1,21	–

постепенно появляется еще и двухкальциевый силикат 2CaO·SiO₂ (T_{пл} = 2130 °С). В результате взаимодействия бадделейта с кальцийсодержащими силикатами в зоне пропитки силикатами образуется цирконат кальция. Сама по себе зона трещиноватая, трещины наблюдаются параллельно рабочей поверхности. Имеющиеся трещины ничем не заполнены, что указывает на термическое происхождение в процессе окончательного остывания патрубка после эксплуатации. Холодная зона наиболее удалена от рабочего края. По микроструктуре и минерально-фазовому составу эта зона примерно такая же, как у огнеупора до службы. Мощность зоны 35–37 мм.

По данным микронзондового анализа, содержание основных оксидов в зернистой составляющей и в новообразованиях хромшпинелида в матрице непостоянно и меняется по мере удаления от холодного края (рис. 8). Протекают процессы трансформации микроструктуры огнеупора, обусловленные диффузионным массопереносом (табл. 2). В рабочей зоне непосредственно возле горячего края происходят

следующие изменения: насыщение огнеупорных фаз ионами железа, марганца и алюминия с образованием вторичных шпинелидов с высокой долей оксида железа, а также магниевостита (твердого раствора в системе MgO–FeO–SiO₂); размер кристаллов периклазохромита увеличивается почти в 2 раза; пористость снижается до 1–2 %; отсутствует цирконат кальция, первые его следы обнаружены на расстоянии 6 мм от рабочей поверхности.

Обращает на себя внимание тот факт, что в зернистой составляющей от холодного края к горячему увеличивается содержание Al₂O₃, происходит синтез плеонаста (Mg, Fe)Al₂O₄ (в ощутимом количестве 2–4 %). Новообразования хромшпинелида в матрице меняют состав, постепенно преобразуясь в железистый хромшпинелид.

МИКРОСТРУКТУРА ИЗДЕЛИЯ Б ПОСЛЕ СЛУЖБЫ

Исследовали изделие Б, извлеченное из патрубка вакууматора после эксплуатации в контакте со шлаком, в который в качестве гомогенизатора вводили плавиковый шпат. Структура холодных областей фиксируется уже на расстоянии 20–25 мм от горячего края. Однако минерально-фазовый состав изделий после службы (табл. 3) существенно изменяется за счет интенсивной миграции полуторных оксидов и их перераспределения между зернистой и матричной составляющей огнеупора (табл. 4). В табл. 5 приведен химический состав образца изделия Б на различном удалении от рабочей поверхности, контактирующей со шлаком.

В зернистой составляющей (изделие Б) от холодного края к горячему (рис. 9) содержание Al₂O₃ снижается, наиболее интенсивно в рабочей зоне. Новообразования хромшпинелида в матрице меняют свой состав, постепенно преобразуясь в железистый хромшпинелид с высоким содержанием оксида железа. Происходит мигра-

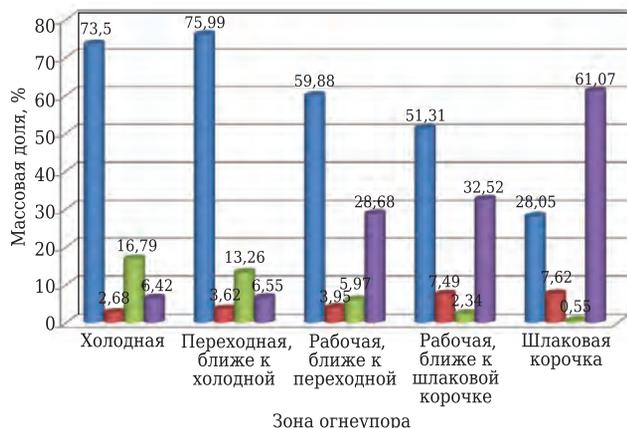


Рис. 8. Химический состав зернистой составляющей изделия А (по зонам): ■ — MgO; ■ — Al₂O₃; ■ — Cr₂O₃; ■ — Fe₂O₃

ция Al₂O₃ из зернистой составляющей в матрицу с его последующим выносом в расплав.

Микроструктура изделий А и Б после службы в холодной зоне имеет особенности. Зерна периклаза моно- и поликристаллического строения размерами 300–5000 мкм, равномерно насыщенные микровключениями вторичного хромшпинелида размерами до 25 мкм (в отдельных зернах до 100 мкм), имеют неправильную округло-деформированную форму. Размер кристаллов периклаза в зернах 100–1500 мкм. Хромшпинелид находится в межзеренном пространстве в виде прослоек шириной 5–50 мкм. Силикаты (монтichelлит, реже мервинит) присутствуют в межзеренном пространстве в виде пленок толщиной до 20 мкм. В холодной зоне в процессе службы продолжается начавшаяся при высокотемпературном обжиге избирательная диффузия ионов Fe³⁺, Cr³⁺ и Al³⁺ из периклазохромита в матрицу. Противотоком в периклазохромит поступают ионы Mg²⁺ из матрицы.

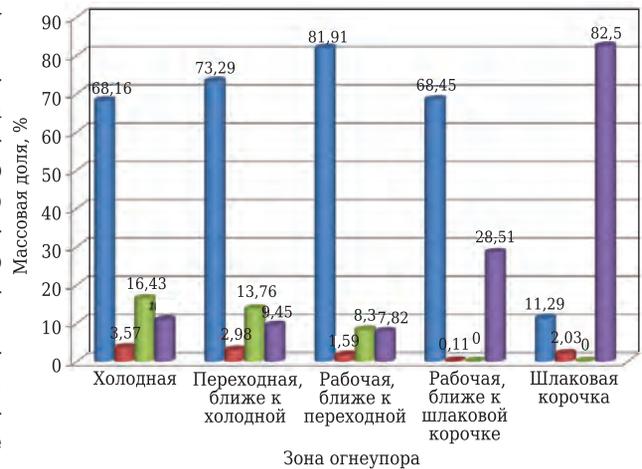


Рис. 9. Химический состав зернистой составляющей изделия Б (по зонам): ■ — MgO; ■ — Al₂O₃; ■ — Cr₂O₃; ■ — Fe₂O₃

Усиливается перерождение зерен периклазохромита. Состав внутри части зерен, мас. %:

Таблица 3. Минерально-фазовый состав изделия Б после службы

Минерал	Шлаковая корочка	Рабочая зона	Переходная зона	Холодная зона
Периклаз	–	36–40	47–53	44–48
Хромшпинелид	–	20–25	40–45	40–45
Вторичный шпинелид*	5–10	15–20	–	–
Магнезиовустит	10–15	15–20	–	–
Вюстит	65–70	–	–	–
Ларнит	10–15	4–5	1–4	–
Мервинит	–	–	2–7	5–6
Монтichelлит	–	–	–	4–5
Цирконат кальция	–	–	0–1	1–2

* С повышенным содержанием оксидов железа, алюминия, титана, марганца.

Таблица 4. Химический состав зернистой составляющей и хромшпинелида в матрице изделия Б по зонам, мас. %

Оксид	Огнеупор в состоянии поставки	Холодная зона	Переходная зона ближе к холодной	Рабочая зона ближе к переходной	Рабочая зона ближе к шлаковой корочке	Шлаковая корочка
<i>Зернистая составляющая</i>						
MgO	59,8	68,16	73,29	81,91	68,45	11,29
Al ₂ O ₃	4,98	3,57	2,98	1,59	0,11	2,03
Cr ₂ O ₃	21,7	16,43	13,76	8,30	–	–
Fe ₂ O ₃	10,9	10,86	9,45	7,82	28,51	82,5
MnO	–	–	–	–	2,64	3,54
<i>Матрица (новообразования хромшпинелида)</i>						
MgO	24,77	–	–	22,56	–	14,59
Al ₂ O ₃	13,61	–	–	11,95	–	4,61
Cr ₂ O ₃	45,20	–	–	47,67	–	18,35
Fe ₂ O ₃	15,82	–	–	17,13	–	60,41
MnO	–	–	–	–	–	1,73

Таблица 5. Химический состав образца изделия Б (РЭМ), %

Оксид	На контакте со шлаком, мм	На расстоянии от рабочей поверхности, мм					Холодный край
		4–8	8–12	12–16	16–20	20–24	
SiO ₂	1,55	2,84	3,01	3,40	4,09	4,79	4,00
ZrO ₂	0,00	0,47	0,58	0,96	1,00	1,30	1,42
TiO ₂	0,58	0,71	0,56	0,54	0,35	0,21	0,16
Al ₂ O ₃	14,32	12,79	9,71	8,50	8,00	7,96	6,65
Cr ₂ O ₃	17,20	17,99	16,33	16,36	16,43	18,67	19,21
Fe ₂ O ₃	17,61	15,13	15,25	19,99	14,42	13,24	13,10
MgO	43,02	44,66	49,49	45,19	51,02	50,11	52,22
CaO	2,72	3,69	4,32	3,93	4,58	3,69	3,01
MnO	3,00	1,72	1,09	0,76	0,19	–	–

MgO 96,12, Al₂O₃ 0,37, Cr₂O₃ 0,09, Fe₂O₃ 3,41, на периферии — MgO 75,99, Al₂O₃ 3,62, Cr₂O₃ 13,26, Fe₂O₃ 6,55, SiO₂ 0,24. Новообразования хромшпинелида в матрице, окружающей зерна периклазохромита, имеют следующий состав, мас. %: MgO 21,29, Al₂O₃ 9,90, Cr₂O₃ 59,30, Fe₂O₃ 9,26, SiO₂ 0,08, CaO 0,18.

В поровом пространстве холодных зон доля «опасных», склонных к заполнению расплавом шлака пор размерами 8–25 мкм составляет 30,34 %, доля пор размерами менее 5 мкм 49,28 %. Распределение пор по размерам показано на рис. 10. Несмотря на то, что общая пористость образца, определенная методом ртутной порометрии, составляет 8,20 %, фиксируется увеличение доли крупных, проницаемых для шлакового расплава пор. Перед фронтом пропитки создается область с более крупными порами, что облегчает процесс инфильтрации расплава.

В результате диффузионного обмена происходит трансформация зерен плавленного периклазохромита на контакте со шлаком: в твердом растворе периклаза увеличивается доля Fe₂O₃ и MnO, снижается содержание Cr₂O₃, CaO и SiO₂. Наряду с продолжающимся перемещением из периклазохромита ионов Cr²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и обогащением его Mg²⁺ происходит утолщение шпинелидных новообразований (прослоек), отличающихся катионным распределением. Внешняя прослойка представлена периклазом со вторичным хромшпинелидом, выделенным из твердого раствора при охлаждении, следующего состава, мас. %: MgO 21,5, Al₂O₃ 52,24, Cr₂O₃ 6,91, Fe₂O₃ 15,35, MnO 3,17, TiO₂ 0,56, SiO₂ 0,15, CaO 0,13. Сохранившееся зерно периклазохромита в центральной части имеет состав, мас. %: MgO 51,31, Al₂O₃ 7,49, Cr₂O₃ 2,34, Fe₂O₃ 32,52, MnO 5,36, SiO₂ 0,55, CaO 0,42.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс износа периклазохромитовых огнеупоров в футеровке всасывающего патрубка RH-вакууматора можно представить в виде следующей общей схемы.

■ Микроструктура рабочей зоны огнеупорного изделия, контактирующей с металлошлаковым расплавом, плотная, местами монолитная, с открытой пористостью всего 1–2 %. Границы между отдельными частицами, зернами и кристаллами практически неразличимы. Происходит химическая и фазовая трансформация периклаза и хромшпинелида за счет насыщения ионами железа и алюминия. Распределение катионов железа свидетельствует о накоплении в рабочей зоне оксидов железа, что при протекании окислительно-восстановительных процессов по схеме FeO ⇌ Fe₂O₃ ⇌ Fe₃O₄ сопровождается изменением удельного объема материала

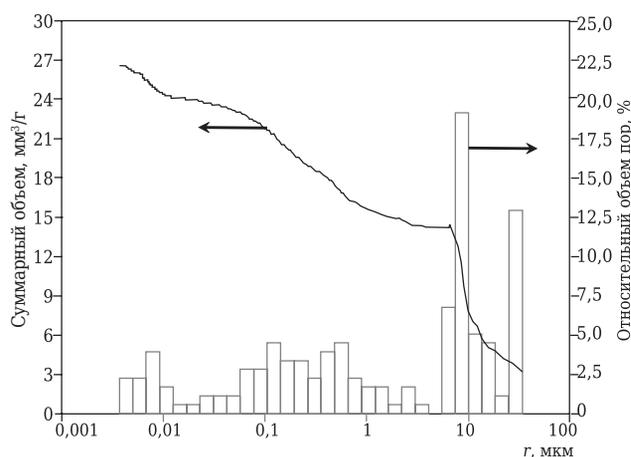


Рис. 10. Распределение пор по размерам в образце из холодной зоны изделия после службы

и способствует образованию фрагментарной структуры.

■ В зоне пропитки силикатами при продвижении от рабочей зоны к холодной происходит постепенная смена одного силиката на другой, от менее легкоплавкого к более легкоплавкому. Ближе к рабочей зоне в основном присутствуют мервинит, а также некоторое количество двухкальциевого силиката. По мере продвижения к холодной зоне содержание мервинита снижается, двухкальциевый силикат исчезает и растет доля монтичеллита. Пористость зоны снижается до 4–6 %.

■ В холодной зоне огнеупора протекают процессы диффузионного обмена с трансформацией зерен плавленного периклазохромита и матрицы. Наряду с перемещением из периклазохромита ионов Cr²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ и обогащением его Mg²⁺ происходит утолщение шпинелидных новообразований (прослоек). Микроструктура изделия в холодной зоне уплотняется за счет дополнительного спекания тонкомолотой составляющей с образованием сопряжений кристаллитов посредством вторичного хромшпинелида. Кажущаяся плотность увеличивается от 3,33 г/см³ (исходный огнеупор) до 3,47 г/см³. При этом растет доля крупных пор, проницаемых для шлакового расплава.

■ Затекание по трещинам расплава шлака и металла и их кристаллизация усиливают износ футеровки скалыванием. После обновления рабочей поверхности процессы разрушения возобновляются. Формированию трещин и интенсивному скалыванию внутренней футеровки патрубка способствует охлаждение патрубков между обработкой новых порций металла, особенно при отсутствии условий поддержания температуры футеровки не ниже 900 °С между плавками.

■ Глубина инфильтрации компонентов шлакового расплава в огнеупор зависит от качества

используемого огнеупора, вида гомогенизирующей добавки в ковш, используемых раскислителей и шлакообразующих материалов. Шлак, содержащий комбинацию плавикового шпата с глиноземистым шлакообразующим компонен-

том, проникает в микроструктуру огнеупора на большую глубину, чем при добавке только плавикового шпата, что приводит к изменению первоначального фазового состава изделия с образованием большего количества вторичных фаз.

Библиографический список

1. **Минаев, Ю. А.** Физикохимия в металлургии (Термодинамика. Гидродинамика. Кинетика) : уч. пособие для вузов / Ю. А. Минаев, В. В. Яковлев. — М. : МИСиС, 2001. — 320 с.
2. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок : Справочное издание. В двух книгах. Кн. 2. Служба огнеупоров / Л. М. Аксельрод [и др.]; под ред. И. Д. Кашеева [и др.]. — М. : Интернет Инжиниринг, 2002. — 656 с.
3. **Jones, P. T.** A study of slag infiltrated magnesia-chromite refractories using hydrid microwave heating / P. T. Jones, J. Vleugels, B. Blanpain [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — № 22. — P. 903–916.
4. **Mosser, J.** New high-quality MgO–Cr₂O₃-bricks and Cr-free alternatives for the lining of RH/DH-vessels / J. Mosser, G. Buchebner, K. Dösinger // Veitsch Radex Rundschau. — 1997. — № 1. — S. 11–23.
5. **Симонов, К. В.** Огнеупоры на основе плавленного периклазохромитового материала для установок внепечного вакуумирования стали / К. В. Симонов, В. П. Чернявская, Л. Д. Бочаров [и др.] // Огнеупоры. — 1976. — № 8. — С. 5–12.
6. **Суворов, С. А.** Исследование в области физико-химических основ шлакового износа и технологии производства огнеупоров с участием периклаза, шпинелидов и глинозема : дис. ... докт. техн. наук / Суворов Станислав Алексеевич. — Л., 1973. — 38 с.
7. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1968. — 277 с.
8. **Кашеев, И. Д.** Исследование масс системы MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃ / И. Д. Кашеев, Н. Ю. Новожилов, Н. Е. Мезенцева // Огнеупоры. — 1980. — № 10. — С. 55–58.
9. **Ключаров, Л. В.** Воздействие железистых расплавов на шпинелиднопериклазовые огнеупоры / Л. В. Ключаров, С. А. Суворов // Огнеупоры. — 1966. — № 3. — С. 34–41.
10. Керамика из высокоогнеупорных окислов : справочник ; под ред. Д. И. Полуобояринова и Р. Я. Попильского. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
11. **Chesters, J. H.** The measurement of reaction rates at high temperatures / J. H. Chesters, C. W. Parmelee // J. Am. Ceram. Soc. — 1934. — Vol. 17, № 13. — P. 50–59.
12. **Jander, W.** Jtscher of amorg allgenchem / W. Jander, W. Stamm // J. Am. Ceram. Soc. — 1931. — Vol. 199. — P. 165–182.
13. **Кузнецов, Ю. Д.** Об износе шпинелидных и шпинелидно-периклазовых огнеупоров под воздействием шлака / Ю. Д. Кузнецов, С. А. Суворов, А. Д. Мельников // Огнеупоры. — 1975. — № 3. — С. 18.
14. **Бережной, А. С.** Сборник материалов по вопросам огнеупорной промышленности. № 12 / А. С. Бережной, В. М. Цыпкина. — М. : Металлургиздат, 1940.
15. **Гладышевский, В. И.** / В. И. Гладышевский, Е. Е. Черкашин, А. М. Ферман // Неорганические материалы. — 1965. — Т. 1, вып. 6. — С. 1354–1401.
16. **Ключаров, Л. В.** Фазовые преобразования и изменения некоторых технических свойств высокоогнеупорных материалов системы MgO–Al₂O₃–Cr₂O₃ при воздействии CaO и Fe₂O₃ / Л. В. Ключаров // Тр. совещания по химии окислов при высоких температурах. — Л., 1967. — С. 114–123.
17. **Ровнушкин, В. А.** Исследование влияния составов ковшевого шлака и огнеупоров на стойкость футеровки вакууматора RH / В. А. Ровнушкин, Э. А. Вислогузова, С. А. Спиринов [и др.] // Бюл. Черная металлургия. — 2005. — № 4. — С. 47–50.
18. **Ровнушкин, В. А.** Механизм коррозии огнеупоров RH-вакууматора известковосиликатными шлаками различной основности / В. А. Ровнушкин, Л. М. Аксельрод, Л. А. Смирнов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 65–71.
19. **Rovnushkin, V. A.** RH-degasser refractory corrosion mechanism by lime-silica slags of different basicity / V. A. Rovnushkin, L. M. Aksel'rod, L. A. Smirnov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 113–118.
19. **Сибикин, А. Б.** Влияние параметров структуры огнеупоров на их пропитку шлаком в условиях вакуумирования стали / А. Б. Сибикин, Е. С. Борисовский, Ф. С. Каплан [и др.] // Огнеупоры. — 1990. — № 10. — С. 1–7.
20. **Sibikin, A. B.** Effect of the structural parameters of refractories on their slag impregnation in the units used for vacuum refining of steels / A. B. Sibikin, E. S. Borisovskii, F. S. Kaplan [et al.] // Refractories. — 1990. — Vol. 31, № 9/10. — P. 543–550.
21. **Ровнушкин, В. А.** Исследование влияния составов ковшевого шлака и огнеупоров на стойкость футеровки вакууматоров RH / В. А. Ровнушкин, Э. А. Вислогузова, С. А. Спиринов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2005. — № 3. — С. 33–36.
22. **Rovnushkin, V. A.** Composition of ladle slag and refractory materials and its effect on the wear resistance of the lining of an RH vacuum degasser / V. A. Rovnushkin, E. A. Visloguzova, S. A. Spirin [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 3. — P. 193–196.
23. **Вислогузова, Э. А.** Исследование влияния технологических факторов вакуумирования и качества периклазохромитовых огнеупоров на их износоустойчивость в футеровке вакуум-камер / Э. А. Вислогузова, А. А. Метелкин, Л. В. Зорихина [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 9. — С. 35–38.
24. **Visloguzova, E. A.** The effect of degassing technology parameters and the quality of periclase-chromite refractories on their wear resistance in vacuum chamber lining / E. A. Visloguzova, A. A. Metelkin, L. V. Zorikhina [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2006. — Vol. 47, № 5. — P. 288–290.
25. **Мельхер, Ф.** Механизмы коррозии огнеупоров, применяемых при внепечной обработке металла / Ф. Мельхер, Г. Гармус // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 25–30.

23. **Бурмистрова, Е. В.** Опыт эксплуатации циркуляционных вакууматоров № 1 и № 2 в условиях ККЦ / *Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов, А. Ю. Игошин* // *Сталь*. — 2012. — № 2. — С. 22, 23.
24. **Попель, С. И.** Теория металлургических процессов : уч. пособие для вузов / *С. И. Попель, А. И. Сотников, В. Н. Бороненков*. — М. : Металлургия, 1986. — 463 с.
25. **Френкель, Я. И.** Кинетическая теория жидкостей / *Я. И. Френкель*. — Л. : Наука, 1975. — 487 с.
26. **Wright, S.** Viscosity of a CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ melt containing spinel particles at 1646 K / *S. Wright, L. Zhang, S. Sun, S. Jahanshahi* // *Metall. Mater. Trans.* — 2000. — Vol. 31B. — P. 97–104.
27. **Cho, M.-K.** Investigation of slag-refractory interaction for the Ruhrstahl Heraeus (RH) vacuum degassing process in steelmaking / *M.-K. Cho, M.-A. Van Ende, T.-H. Eun, I.-H. Jung* // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 32. — P. 1503–1517.
28. **Яввойский, В. И.** Металлургия стали : уч. для вузов / *В. И. Яввойский, Ю. В. Кряковский, В. П. Григорьев* [и др.]. — М. : Металлургия, 1983. — 584 с.
29. **Бигеев, А. М.** Металлургия стали. Теория и технология плавки стали : учебник для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. / *А. М. Бигеев, В. А. Бигеев*. — Магнитогорск : МГТУ, 2000. — 544 с.
30. **Некрасов, И. В.** Оценка вязкости гетерогенных оксидных расплавов / *И. В. Некрасов* // *Молодой ученый*. — 2012. — № 12. — С. 95–98.
31. **Некрасов, И. В.** Методика оценки вязкости промышленных шлаков / *И. В. Некрасов, О. Ю. Шешуков, В. Н. Невидимов, С. А. Истомин* // *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 2012. — № 4. — С. 21–24.
32. **Guo, M.** Degradation mechanisms of magnesia-chromite refractories by high alumina stainless steel slags under vacuum conditions / *M. Guo, P. T. Jones, S. Parada* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2006. — № 26. — P. 3831–3843.
33. **Метелкин, А. А.** Гомогенизация ковшевых шлаков в условиях ОАО «ЕВРАЗ НТМК» / *А. А. Метелкин, О. Ю. Шешуков, И. В. Некрасов, Д. К. Егузарьян* // *Теория и технология металлургического производства. Металлургия стали*. — 2014. — № 1 (14). — С. 28–31.
34. **Белянкин, Д. С.** Физико-химические системы силикатной технологии / *Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов* ; под ред. Д. С. Белянкина. — М. : Гос. изд-во лит-ры по строительным материалам, 1949. — С. 251.
35. **Пат. 2634140 Российская Федерация.** Хромото-периклазовый огнеупор / *Аксельрод Л. М., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Ярушина Т. В., Жильцова А. Г.* ; заявл. 29.09.2016 ; опубл. 24.10.2017, Бюл. № 30. ■

Получено 28.12.17

© Л. М. Аксельрод, Т. В. Ярушина, А. А. Платонов,
А. О. Мигашкин, И. В. Аношкин,
А. А. Бессольников, М. А. Ерошин, 2018 г.

Предлагаю брошюры

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

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

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

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

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

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

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

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев¹, д. т. н. Н. Г. Валиев¹,
А. А. Михалицин², О. В. Михалицина², к. т. н. В. Н. Корюков³

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

² ОАО «Южноуральский завод «Кристалл», г. Южноуральск, Россия

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

УДК 549.514.5.002.68:669.056.9

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО МАТЕРИАЛА КВАРЦЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ТЕРМОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ

Разработан состав термозащитного покрытия с высокими теплоизоляционными свойствами и длительной огнестойкостью на основе жидкого стекла, микросфер из боросиликатного стекла и огнеупорного вторичного материала кварцевого производства. Приведены результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа вторичного материала кварцевого производства. Исследованы теплопроводность и огнезащитная эффективность разработанного термозащитного покрытия по металлу.

Ключевые слова: термозащитное покрытие, вторичный материал кварцевого производства, огнезащитная эффективность.

Для предотвращения критического нагревания металлических конструкций под действием источника тепла требуется использование специальных огнеупорных покрытий с теплоизолирующими и огнезащитными свойствами, наносимых на поверхность металлоконструкций. Широкое распространение получили составы термозащитных покрытий на основе микросфер из боросиликатного стекла в композиции с жидким стеклом, способные выдерживать воздействие высоких температур. Основа состава покрытия — стеклянные полые микросферы из натрийборосиликатного стекла представляют собой легкий сыпучий порошок с размерами частиц от 15 до 125 мкм [1]. Микросферы имеют низкую плотность (стеклянные полые микросферы всплывают на поверхность воды), высокую механическую прочность, термостабильность, химическую инертность, повышенную температуру плавления — порядка 1100 °С. Применение микросфер обеспечивает теплоизолирующие свойства, начиная с тонкослойных покрытий. Включение микросфер в состав основы теплоизолирующего покрытия создает высокую текучесть исходной смеси при нанесении, снижает ее усадочную деформацию. Такую смесь легко разбрызгивать, нагнетать насосом, наносить кистью и т. д.

Типичное термозащитное покрытие кроме основы из стеклянных микросфер часто содержит связующие из натриевого и/или калиевого стекла, тугоплавкую составляющую из оксидов магния и титана, каолин, обогащенную порошковую глину, воду и добавку [2]. Однако такому покрытию присущи определенные недостатки: снижение термозащитных свойств в процессе эксплуатации защищаемой поверхности; низкое значение предельной температуры эксплуатации (до 450 °С); низкая экологическая безопасность вследствие повышенного газовыделения летучих токсичных соединений, особенно в условиях чрезвычайных ситуаций техногенного характера, например при пожаре. Эти обстоятельства ограничивают варианты возможного использования покрытия.

Для минимизации и устранения отмеченных недостатков в состав термозащитного покрытия дополнительно вводят тугоплавкую составляющую из диоксида циркония, добавку из измельченного до длины 0,2–0,5 мм кварцевого волокна, связующее армосил при следующем соотношении компонентов, мас. %: обогащенная порошковая глина 10–17, каолин 1–2, натриевое стекло 0,5–10, калиевое стекло 0,5–7,0, армосил 10–28, стеклянные микросферы из натрийборосиликатного стекла 17–28, диоксид титана 0,5–1,0, диоксид циркония 1–8, оксид магния 0,5–1,0, кварцевое волокно 5–9; вода — остальное [3]. Несмотря на большое количество известных составов [2, 3], поиск новых доступных материалов для модифицирования термостойких покрытий и повышения их защитной эффективности является актуальным.



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

В настоящей работе представлен состав разработанного эффективного огнезащитного покрытия. Улучшенные теплоизоляционные свойства и длительная огнестойкость покрытия достигнуты включением в его состав доступного по стоимости и экологически безопасного огнеупорного материала, являющегося вторичным продуктом автоклавного производства кристаллов кварца.



Рис. 1. Побочный продукт (а) автоклавного производства кристаллов кварца и снимок нижней полости автоклава (б)



Рис. 2. Сырье для производства кристаллов кварца



Рис. 3. Фотография шлифа поверхности побочного продукта автоклавного производства кристаллов кварца. $\times 60$. Свет отраженный

Предлагаемый опытный состав тонкослойного покрытия с тепло- и огнезащитными свойствами содержит основу из вакуумированных микросфер боросиликатного стекла и утилизированного вторичного продукта кварцевого производства, неорганическое связующее из смеси натриевого жидкого стекла, огнеупорной глины и высокодисперсного коллоидного раствора SiO_2 , а также добавки ZrO_2 , MgO , TiO_2 и пластификатор. Использование вакуумированных стеклянных микросфер в качестве основы покрытия обусловлено прежде всего их низкой теплопроводностью и высокой текучестью исходной смеси при нанесении. При достаточной концентрации сферы уплотнены, и дальнейшего уплотнения, ведущего к усадке и растрескиванию покрытия в процессе испарения воды, не происходит, как это может случиться с наполнителями неправильной формы.

Для дополнительного повышения термостойкости защитного покрытия и снижения его себестоимости вакуумированные стеклянные микросферы в настоящей работе применяли совместно с тугоплавким силикатным материалом, являющимся побочным продуктом (рис. 1, а) автоклавного производства синтетических кристаллов кварца Южноуральского завода «Кристалл». Побочный продукт (см. рис. 1, а) автоклавного производства кристаллов кварца представляет собой прочный монолитный материал с полной молочной непрозрачностью, разрушающийся от механического воздействия без заметной пластической деформации.

В качестве сырья для производства синтетических кристаллов кварца используется импортный кварц (рис. 2) из Китая и Бразилии. Тонкошлифованная поверхность скола монолитного побочного материала автоклавного производства имеет стеклообразный вид (рис. 3).

Аттестацию фазового и химического составов побочного продукта автоклавного производства кристаллов кварца проводили с помощью растрового электронного микроскопа фирмы JEOL, оборудованного приставкой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (система Analysis Station JED-2300). Для исключения изменения химического состава аттестуемого материала за счет внесения примесей и/или окисления кислородом воздуха исследованию подвергали поверхность свежих сколов исходных массивных образцов.

В результате проведенных экспериментов установлено, что вторичный продукт автоклавного производства кристаллов кварца имеет однородную структуру (рис. 4) и однородный химический состав с массовым содержанием компонентов: Si 62,31 %, O 36,53 %, Al 1,16 % (рис. 5). Судя по рентгенограмме (см. рис. 5), исследованный материал представляет собой синтетический алюмосиликат

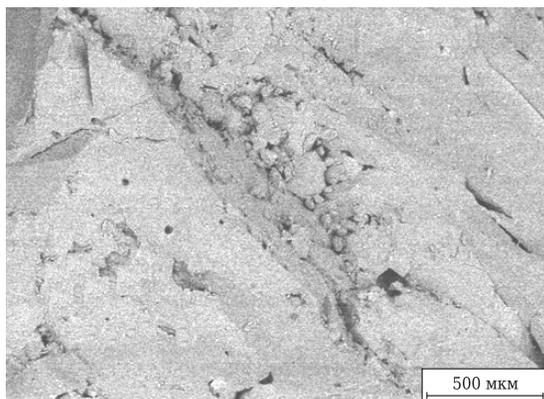


Рис. 4. Снимок участка поверхности скола массивного образца побочного продукта автоклавного производства синтетических кристаллов кварца. Изображение получено в отраженных электронах

с высоким содержанием (97,88 %) оксида кремния (II). Монооксид кремния SiO — тугоплавкий оксид с температурой плавления выше 1973 К. Оксид известен как материал для изолирующих, защитных, пассивирующих, оптических слоев в полупроводниковых устройствах, волоконной оптике [4, 5]. Известны также исследования вариантов использования монооксида кремния для синтеза тонкодисперсных керамических материалов, таких как нитрид кремния, карбид кремния, мелкодисперсный керамический порошок [4, 5]. Оксиды кремния и алюминия, содержащиеся в побочном продукте автоклавного производства синтетических кристаллов кварца, имеют температуру плавления значительно выше, чем температура размягчения синтетического боросиликатного стекла, являющегося основой вакуумированных стеклянных микросфер. Поэтому дополнительное введение оксидов в состав защитного покрытия повышает его огнестойкость.

Для проведения огневых испытаний покрытия, нанесенного на стальную пластину, использовали стенд с ванной, изготовленной на базе швеллера шириной 150 мм. Для обеспечения устойчивости пламени вокруг стенда выкладывали стенку из огнеупорного кирпича высотой 500 мм. В результате проведенных испытаний установлено, что огнезащитная эффективность покрытия по металлу при толщине сухого слоя покрытия 2,6 мм и приведенной толщине металла 5,8 мм составляет 90 мин (ГОСТ Р 53295). Полученная величина огнезащитной эффективности разработанного покрытия на 20–25 % превышает аналогичный показатель других термозащитных покрытий на основе микросфер из боросиликатного стекла в композиции с жидким стеклом [2].

Теплопроводность разработанного защитного покрытия определяли методом эталона [3], используя в качестве последнего металлическую медь. Отладку методики проводили, используя материал с известной теплопроводностью — шамот марки ШЛ-0,4. В результате проведенных исследо-

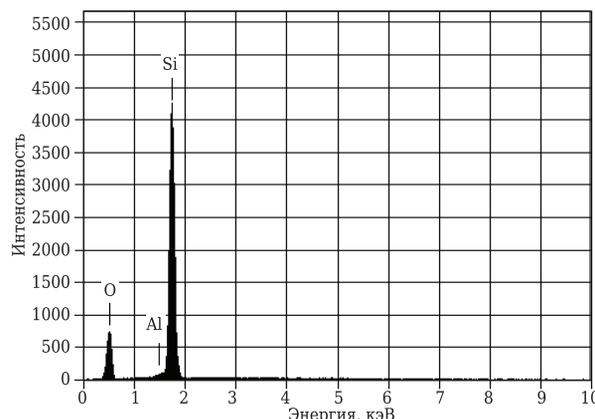


Рис. 5. Рентгеновский энергодисперсионный спектр побочного продукта автоклавного производства синтетических кристаллов кварца

ваний установлено, что теплопроводность покрытия в нанесенном состоянии при комнатной температуре невысока и не превышает $1 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К).

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

Библиографический список

1. <http://nzs.ru/katalog/mikrosfery-steklyannye-polye.html>.
2. Пат. 2443739 Российская Федерация. Состав краски с термо-, огнезащитными свойствами / Беклемышев В. И., Махонин И. И., Боднарчук Б. В., Афанасьев М. М., Абрамян А. А., Солодовников В. А., Мауджеря У. О. Дж., Мухамедиева Л. Н. — № 2010144636/05 ; заявл. 02.11.10 ; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.
3. Заявка 2013137089 Российская Федерация. Теплоизоляционная и огнезащитная композиция и способ ее получения / Пластинин А. И. ; заявитель — ООО НПЦ «Уральский инновационный центр энергосбережения» ; заявл. 02.11.10 ; опубл. 20.02.15, Бюл. № 6.
4. Cuony, P. Silicon filaments in silicon oxide for next-generation photovoltaics / P. Cuony, D. T. L. Alexander, I. Perez-Wurfl [et al.] // Adv. Mater. — 2012. — Vol. 24, № 9. — P. 1182–1186.
5. Kobayashi, T. Novel combination of hydrophilic/hydrophobic surface for large wettability difference and its application to liquid manipulation / T. Kobayashi, K. Shimizu, Y. Kaizuma, S. Konishi // Lab on a Chip. — 2011. — Vol. 11, № 4. — P. 639–644. ■

Получено 17.07.17

© С. Я. Давыдов, Р. А. Апкашев,
Н. Г. Валиев, А. А. Михалицин,
О. В. Михалицина, В. Н. Корюков, 2018 г.

Д. т. н. И. Д. Кашеев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉), Е. А. Воскресова

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

УДК 546.46-31.046.44.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО ОКСИДА МАГНИЯ

Приведены результаты исследования спекаемости чистого синтетического оксида магния с использованием спекающих добавок эвтектического состава с разной предысторией. Установлено, что вид прекурсоров для получения как оксида магния, так и эвтектических спекающих добавок влияет на спекаемость синтетического оксида магния. Лучшей спекаемостью обладает оксид магния, полученный из гидроксокарбоната магния. Наиболее эффективна спекающая добавка, полученная из природного кварцита и технических гидроксидов алюминия и магния.

Ключевые слова: оксид магния, спекание, механическая активация, эвтектические добавки, кажущаяся плотность.

В настоящее время оксид магния получают в основном из различных природных пород — магнезита, брусита, доломита, а также бишофита, морской воды и техногенных отходов [1, 2]. Несмотря на одно из ведущих мест в мире по суммарным запасам магнийсодержащих материалов, Россия на сегодня не может обеспечить себя полностью чистыми (не менее 98 % MgO) магнийсодержащими материалами и вынуждена экспортировать ежегодно до 1,5 млн т оксида магния в виде жженой магнезии, огнеупорных и металлургических порошков (спеченных и плавящихся). В России производства чистого оксида магния практически нет [3], хотя повышение качества исходных периклазовых порошков непосредственно влияет на стойкость футеровки тепловых агрегатов [4].

Между тем еще одним источником магния могут служить горные магнийсодержащие породы: серпентиниты, дуниты и т. д. Они добываются и складированы миллионами тонн, накоплены в настоящее время в отвалах и хранилищах горнодобывающих и металлургических предприятий в объеме до 15–20 млрд т и могут перерабатываться на чистые магнийсодержащие продукты методами химического обогащения [5–13].

При производстве огнеупорных изделий используются как плавящиеся, так и спечен-

ные периклазовые порошки, что обусловлено различием их свойств и стоимости. Производство плавящихся материалов из чистого оксида магния, полученного гидрохимическим способом, не вызывает вопросов, в то время как процесс спекания сверхчистых порошков оксида магния, полученных гидрохимическим способом, еще недостаточно изучен. По литературным данным [14–16], для получения плотного спеченного продукта существуют два метода: первый — спекание при температурах, близких к температурам плавления материала, что требует значительных энергозатрат, второй — спекание с использованием механической активации и/или спекающих добавок [10, 17–19], благотворно влияющих на процесс спекания; при этом можно получать плотные огнеупорные материалы с низкой открытой пористостью при более низких температурах. Из спекающих добавок в настоящее время наиболее перспективны комплексные эвтектические, позволяющие не только снизить затраты на получение плотного материала, но и регулировать его структуру [20–23].

Цель настоящей работы — исследование возможности и эффективности спекания материалов на основе синтетического MgO, модифицированного добавками эвтектических составов системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. Химический состав проб определяли эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300 DV фирмы Perkin Elmer, США, удельную поверхность порошков — по ГОСТ 21043, фазовый состав и параметры кристаллической решетки — рентгенофазовым методом на дифрактометре MiniFlex 600 с вращающимся анодом (Cu K_α -излучение,



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

$\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град, Rigaku – Carl Zeiss, Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Открытую пористость и кажущуюся плотность определяли по ГОСТ 2409–2014, предел прочности образцов при сжатии — по ГОСТ Р 53065.2, линейную усадку — по ГОСТ 5402.1–2000.

Сырьем для исследования были выбраны чистые гидрокарбонат и гидроксид магния, полученные путем гидрохимической переработки серпентинитов Баженовского месторождения [5]. Для сравнения использовали брусит Кульдурского месторождения. После гидрохимической переработки магнийсодержащие материалы получают в виде либо гидроксида, либо гидрокарбоната; вопросы получения из них оксида магния рассмотрены в статье [5]. Химический состав и свойства исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Температура кальцинации всех исследуемых материалов 800 °С. На основании информационно-патентного поиска в качестве спекающих добавок был выбран эвтектический состав $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 = 2 : 2 : 5$, соответствующий наиболее легкоплавкой тройной эвтектике в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2$ (табл. 2). Добавки синтезировали из разных исходных материалов: технического гидроксида алюминия, технических гидроксида и гидрокарбоната магния, вольского кварцевого песка и синтетического гидроксида кремния. Исходные компоненты смешивали в шаровой мельнице в течение 2 ч и варили стеклообразные добавки при 1450–1550 °С. Синтезированные стекла выливали на металлическую поверхность и измельчали до размера частиц менее 0,063 мм. Добавки вводили в шихту в количестве 0,5–2,0 мас. % совместным помолом в мельницах с корундовыми мелющими телами.

Полученные после кальцинации и смешения с добавками порошки прессовали в ме-

Таблица 1. Свойства исследуемых материалов

Показатели	Брусит	Гидрокарбонат магния	Гидроксид магния
Химический состав, мас. %:			
MgO	67,30	43,62	67,11
CaO	1,54	0,41	0,43
SiO ₂	0,12	0,09	0,08
Fe ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00
R ₂ O	0,11	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,06	0,00	0,00
$\Delta l_{\text{прк}}$	31,30	56,73	32,21
Удельная поверхность, м ² /г	6,70	12,70	34,80
Вещественный состав, мас. %:			
магнезит MgCO ₃	–	–	–
доломит CaMgCO ₃	4,60	–	–
кварцит SiO ₂	–	–	–
брусит Mg(OH) ₂	93,50	–	100,00
серпентин	1,10	–	–
Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	–	–	–
кальцит CaCO ₃	0,70	–	–
гидромагнезит	–	100,00	–
Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	–	–	–

Таблица 2. Состав и свойства используемых эвтектических добавок

Исходный материал	Температура стеклования T_g , °С	Температура разливки T_l , °С	Удельная теплота плавления C_p , Дж/(г·К)
<i>Добавка 1</i>			
Гидроксид алюминия технический			
Гидрокарбонат магния технический	1182,1	1308,8	2,671
Песок кварцевый			
<i>Добавка 2</i>			
Гидроксид алюминия технический			
Гидрокарбонат магния технический	1127,4	1325,5	1,347
Синтетический гидроксид кремния			
<i>Добавка 3</i>			
Гидроксид алюминия технический			
Гидрокарбонат магния технический	1044,5	1300,1	2,361
Песок кварцевый			

таллической форме под давлением 80 МПа с использованием в качестве временной технологической связки раствора ЛСТ плотностью 1,2 г/см³ в количестве 7–9 мас. %. Образцы обжигали в окислительной атмосфере в интервале 1200–1700 °С. Степень спекания оценивали по открытой пористости $P_{\text{отк}}$ и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ полученных брикетов. Результаты приведены в табл. 3, 4.

Лучшая спекаемость природного брусита объясняется повышенным содержанием в нем примесей. Синтетические материалы не спекаются до 1700 °С, хотя видно (см. табл. 4), что оксид магния, полученный из синтетического гидрокарбоната, спекается при более низких температурах.

Таблица 3. Свойства брикетов на основе исследуемых материалов без добавок

Оксид магния, полученный из	Показатели после обжига при температуре, °С									
	1200		1400		1500		1600		1700	
	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³
Брусита	39,5	2,18	15,5	2,85	8,2	3,28	3,9	3,33	3,6	3,35
Гидроксида магния	47,5	1,91	39,0	2,20	36,2	2,34	25,0	2,61	11,0	3,21
Гидрокарбоната магния	41,0	2,17	39,0	2,24	33,0	2,48	22,0	2,84	17,0	2,94

Таблица 4. Свойства образцов после обжига

Оксид магния, полученный при температуре обжига, °С		Свойства образцов с содержанием добавки, мас. %							
		0,5		1,0		1,5		2,0	
		П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³	П _{отк} , %	ρ _{каж} , Г/СМ ³
<i>Добавка 1</i>									
Из брусита	1600	36,0	2,78	41,0	2,69	40,0	2,73	33,0	2,60
	1700	18,0	2,62	29,0	2,60	26,0	2,70	25,0	3,37
Из гидроксида алюминия	1600	41,0	2,63	47,0	2,61	45,5	2,74	45,0	2,73
	1700	39,0	2,68	39,0	2,53	40,0	2,53	38,0	2,66
Из гидрокарбоната магния	1600	45,0	2,81	33,0	2,71	—	—	—	—
	1700	40,0	2,95	30,0	2,89	20,0	3,0	10,0	3,50
<i>Добавка 2</i>									
Из брусита	1600	23,0	2,74	23,0	2,70	18,0	2,85	14,0	2,97
	1700	8,0	3,03	6,0	3,06	2,24	3,23	1,0	3,17
Из гидроксида алюминия	1600	44,0	2,06	40,0	2,20	39,0	2,30	34,0	2,46
	1700	34,0	2,35	33,0	2,50	29,0	2,57	31,0	2,47
Из гидрокарбоната магния	1600	45,0	2,03	39,0	2,23	36,0	2,28	38,0	2,27
	1700	39,0	2,35	34,0	2,42	24,0	2,75	22,5	2,85
<i>Добавка 3</i>									
Из брусита	1600	18,0	3,43	17,0	3,01	20,0	2,92	12,7	3,05
	1700	25,0	2,82	27,0	2,69	23,0	2,98	10,0	3,31
Из гидроксида алюминия	1600	21,0	2,96	26,0	2,92	27,0	2,92	24,5	2,95
	1700	35,0	2,70	30,0	2,91	23,0	3,01	29,0	2,88
Из гидрокарбоната магния	1600	35,0	2,43	29,0	2,63	23,0	2,68	14,0	2,98
	1700	29,0	2,65	24,0	2,72	18,0	2,86	11,0	3,52

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована спекаемость чистого синтетического оксида магния и с использованием спекающих добавок эвтектического состава с разной предысторией. Установлено, что вид исходных материалов для получения как оксида магния, так и эвтектических спекающих добавок влияет на спекаемость синтетического оксида магния. Применение низкотемпературной эвтектической смеси (не более 2,0 мас. %) обеспечивает заметное снижение температуры спекания изделий из оксида магния по сравнению с базовым составом. Из синтетических материалов

лучше спекается оксид магния, полученный из гидроксокарбоната магния.

Максимальные предел прочности при сжатии, кажущуюся плотность, а также низкий уровень открытой пористости имели образцы с эвтектической добавкой 3 (см. табл. 4) в количестве 2,0 мас. % (исходные компоненты: технический Al(OH)₃, синтетический Mg(OH)₂ 22,0 %, природный SiO₂ 62 %). Добавка позволяет снизить открытую пористость практически на 50 % и увеличить кажущуюся плотность образцов в 1,6 раза.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
2. Смирнов, А. Н. Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс]. — URL: <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>.
3. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ. 3-е изд. / INFOMINE ResearchGroup. — М. : ИнфоМайн, 2011. — 137 с.
4. Вислогужева, Э. А. Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
5. Visloguzova, E. A. Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

5. **Кащеев, И. Д.** Исследование термического разложения природных и синтетических соединений магния / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, Е. А. Воскресцова* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 28–35.

Kashcheev, I. D. Study of thermal decomposition of natural and synthetic magnesium compounds / *I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust'yantsev, E. A. Voskretsova* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 522–529.

6. **Зырянова, В. Н.** Использование магнийсодержащих отходов в производстве строительных материалов : дис. ... канд. техн. наук / *Зырянова В. Н.* — Новосибирск, 1987. — 249 с.

7. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / *В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев* [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.

8. **Хуснутдинов, В. А.** Физико-химические основы технологии переработки нетрадиционного магнезиального сырья на чистый оксид и другие соединения магния: дис. ... докт. техн. наук / *Хуснутдинов В. А.* — Казань, 2000. — 434 с.

9. **Прокофьева, В. В.** Магнезиальные силикаты в производстве строительной керамики / *В. В. Прокофьева, З. В. Багаушинов.* — СПб. : Золотой орел, 2005. — 160 с.

10. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / *Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов.* — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 576 с.

11. **Kramer, D. A.** Current mining of olivine and serpentine / *D. A. Kramer.* — U. S. Geological Survey Open-Pile Report, Reston, Virginia, 2002. — 256 p.

12. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / *M. A. Shand.* — John Wiley & Sons, Inc., 2006. — 191 p.

13. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / *M. A. Shand.* — John Wiley & Sons, Inc., 2006. — 263 p.

14. **Косенко, Н. Ф.** Регулирование спекаемости оксида магния с помощью механохимической обработки различного типа / *Н. Ф. Косенко, Н. В. Филатова* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52, № 9. — С. 81–84.

15. **Кащеев, И. Д.** Влияние способа измельчения порошков плавленной шпинели и периклаза на их свойства / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 36–42.

Kashcheev, I. D. Properties of powders of fused spinels and periclase pulverized by different techniques / *I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 1. — P. 42–48.

16. **Кащеев, И. Д.** Влияние способов измельчения на состав поверхности и спекание хромита / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 18–23.

Kashcheev, I. D. Effect of milling method on chromite surface composition and sintering / *I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 6. — P. 549–554.

17. **Лысенко, В. И.** Керамика из нанопорошков оксида магния: создание и свойства / *В. И. Лысенко* // Наноиндустрия. — 2016. — № 4 (66). — С. 94–97.

18. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / *И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин.* — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 746 с.

19. **Алленштейн, Й.** Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания / *Й. Алленштейн* [и др.] ; под ред. Г. Рочка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интернет Инжиниринг, 2010. — 392 с.

20. **Евтеев, А. А.** Закономерности спекания корундовой керамики, модифицированной эвтектическими добавками / *А. А. Евтеев, Н. А. Макаров* // Успехи в химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23, № 7 (100). — С. 53–58.

21. **Акиншин, Д. В.** Изучение кинетики спекания корундовой керамики с добавкой эвтектического состава / *Д. В. Акиншин, А. В. Солощев, М. А. Вартамян, Н. А. Макаров* // Успехи химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 1 (182). — С. 91–93.

22. **Непочатов, Ю. К.** Влияние комплексных добавок на спекание и броневые свойства корундовой керамики / *Ю. К. Непочатов, Е. В. Маликова, П. М. Плетнев, А. А. Богаев* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 10. — С. 14–19.

23. **Евтеев, А. А.** Некоторые аспекты разработки оптимальных режимов обжига керамических композиций, содержащих эвтектические добавки / *А. А. Евтеев* // Тр. ВИАМ. — 2016. — № 2 (38). — С. 12–19. ■

Получено 07.09.17

© *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, Е. А. Воскресцова, 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/>

К. Т. Н. С. Н. Перевислов¹ (✉), П. В. Щербак¹, М. В. Томкович²

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.271'261].017:620.186

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Методом реакционной пропитки жидким кремнием пористых заготовок на основе карбида бора, содержащих разное количество углерода (от 0 до 15 мас. %), получены плотные материалы ($\rho = 99,6$ % от теоретической) из исходных порошков B_4C с $d_{0,5}$ 90 и 12,5 мкм. Изучен фазовый состав и исследована микроструктура материала, определено присутствие фазы твердого раствора карбида бора в кремнии.

Ключевые слова: реакционно-связанный карбид бора (RBBC), реакционное спекание, силицирование, вторичный карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Реакционно-связанный карбид бора (RBBC) получают пропиткой жидким кремнием пористых заготовок, состоящих из карбида бора [1–6]. Процесс реакционного связывания может происходить как при наличии свободного углерода в составе заготовки, так и без него, что приводит к различной морфологии вторичных (синтезируемых в процессе спекания) фаз [3]. Вторичный карбид кремния кристаллизуется из кремниевого расплава в виде полигональной формы (при спекании RBBC-материалов, имеющих частицы углерода в составе исходной заготовки) и пластинчатой формы (при пропитке заготовок без свободного углерода). Источником углерода в последнем случае служит карбид бора. Синтезируемый вторичный карбид кремния кубической сингонии (β -SiC) пластинчатой формы выступает в качестве армирующего материала, повышая уровень его механических характеристик [7]. Структура RBBC-материала представлена моделью ядро – оболочка, в которой зерна карбида бора состоят из ядер и поверхностного слоя, представляющего собой твердый раствор карбида бора в кремнии состава $B_{12}(C, Si, B)_3$ [8–10]. Образование фазы твердого раствора объясняется процессами растворения – осаждения, характерными для спекания материалов в присутствии жидкой фазы.

Формирование структуры ядро – оболочка происходит в результате частичного растворения исходных частиц B_4C в расплаве кремния и кристаллизацией на их поверхности слоя твердого раствора $B_{12}(C, Si, B)_3$. Движущей силой массопереноса через жидкую фазу может быть как процесс растворения малых частиц в расплаве и укрупнение больших за счет образования на поверхности B_4C фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ (механизм оствальдовского созревания) [11–15], так и изменение состава зерен B_4C после осаждения на их поверхности слоя $B_{12}(C, Si, B)_3$. Механизм «оствальдовского созревания» не всегда сопровождается формированием зерен типа ядро – оболочка. Это происходит только в том случае, если состав твердой фазы претерпевает изменение в процессах растворения и последующего осаждения [16–19]. Аналогичный процесс наблюдается при спекании карбида кремния с оксидными активирующими добавками [20, 21] и нитрида кремния с оксидами на основе Al_2O_3 [22–24]. В статье [25] описано формирование на «ядре» зерна B_4C слоистой структуры. Внешний слой образован в результате стехиометрического растворения частиц B_4C в жидкости и осаждения фазы с измененным составом (фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$). Внутренний слой формируется в результате затвердевания поверхностного слоя с меньшей концентрацией жидкого компонента. Содержание кремния во внешнем слое выше, чем во внутреннем.

Цель настоящей работы — изучение фазового состава и изменений микроструктуры RBBC-материалов, содержащих разное количество (0–15 мас. %) углерода.



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

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида бора с $d_{0,5} = 90$ мкм ($B_4C_{кр}$) и $d_{0,5} = 12,5$ мкм ($B_4C_{мелк}$), технической сажи (углерода) марки К-354 и кремния марки Кр00 ($d = 5\div 8$ мм). Состав материалов приведен в табл. 1. Исходные порошки в необходимом соотношении (см. табл. 1) смешивали в барабанном смесителе в течение 20 ч всухую, порошки пластифицировали и гранулировали. Из смесей методом полусухого формования под давлением 100 МПа прессовали образцы размерами 50×50×8 мм, которые сушили и подвергали процессу силицирования. Образцы спекали путем свободной пропитки кремнием в вакуумной печи при 1600 °С в течение 10 мин. Излишек кремния на поверхности образцов удаляли пескоструйной обработкой.

Таблица 1. Исходный состав заготовок RBBC-материалов

Номер состава	Содержание материала, мас. %, в составе заготовки			Теоретическая плотность спеченных материалов $\rho_{теор}$, %
	$B_4C_{кр}$	$B_4C_{мелк}$	углерод	
1	100	-	0	2,59
2	95	-	5	2,61
3	90	-	10	2,63
4	85	-	15	2,65
5	-	95	5	2,61

Плотность ρ и пористость P спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, относительную плотность $\rho_{отн}$ вычисляли, исходя из теоретической плотности $\rho_{теор}$, рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке Rigaku Smartlab 3, микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Techno Meiji IM 7200 и электронном микроскопе Quanta 200 с приставкой EDAX для рентгеноспектрального анализа. Исследовательское оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от реакционно-связанного карбидкремниевое материала, спекающегося практически до беспористого состояния ($P \leq 0,5$ об. %), пористость RBBC-материала зависит от плотности формованных заготовок, дисперсности исходных частиц B_4C , количества углерода в составе исходных материалов, температуры и длительности

спекания образцов. При выбранных дисперсности частиц порошка B_4C и технологическом режиме процесса силицирования RBBC-материалов образцы с разным содержанием углерода спекаются до высокой плотности (табл. 2).

Полностью уплотнить материалы, не содержащие углерод в исходном составе (состав 1), крайне сложно (см. табл. 2). Материалы при силицировании образуют плотные каркасы из фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности исходных частиц B_4C , препятствующие дальнейшему растворению зерен B_4C и смачиванию частиц кремниевым расплавом. До максимальной плотности (см. табл. 2) спекаются RBBC-материалы, содержащие оптимальное количество (15 мас. %) углерода в составе исходной заготовки. При дальнейшем увеличении количества углерода велика вероятность неполного его растворения в кремниевом расплаве с образованием B_4C в процессе силицирования, что существенно снижает уровень механических характеристик RBBC-материала.

Пористые заготовки, не содержащие углерода, формуются до $\rho_3 = 1,51$ г/см³ (см. табл. 2), что соответствует $P = 40$ об. %. Микроструктура RBBC-материалов (рис. 1) демонстрирует снижение пористости образцов при введении углерода в состав материалов. Высокая пористость исходных заготовок при силицировании приводит к заполнению пространств между частицами B_4C вторичным карбидом кремния (β -SiC), частично растворенным в кремнии (см. рис. 1, а). Повышение ρ_3 до 1,67 г/см³ (см. табл. 2) приводит к снижению общего количества кремния и β -SiC (см. рис. 1, б).

По данным РФА (рис. 2), все образцы RBBC-материалов включают кремний, вторичный карбид кремния (β -SiC), B_4C и твердый раствор B_4C в Si (фаза $B_{12}(C, Si, B)_3$). Для состава 1 характерно повышенное содержание Si (см. рис. 1, а) и $B_{12}(C, Si, B)_3$. Поскольку для состава 1 B_4C является единственным источником углерода, следовательно, вероятно его интенсивное растворение в кремниевом расплаве (интенсивность пиков B_4C низкая, см. рис. 2, а). Это объясняет также малую концентрацию β -SiC, содержание которого с увеличением доли введенного углерода (до 15 мас. %) повышается (см. рис. 2, б). При введении 5 мас. % углерода, являющегося источником для синтеза β -SiC, концентрация Si в составе материала снижается так же, как и фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности зерен B_4C (см. рис. 2, б).

Таблица 2. Физические свойства RBBC-материалов с разным содержанием углерода

Номер состава	Плотность заготовок ($\rho_3 \pm 0,01$), г/см ³	Плотность спеченных материалов ($\rho \pm 0,02$), г/см ³	Относительная плотность ($\rho_{отн} \pm 0,1$), %	Пористость спеченных материалов ($P \pm 0,2$), об. %
1	1,51	2,50	96,7	3,2
2	1,57	2,57	98,5	1,4
3	1,62	2,60	99,0	0,8
4	1,67	2,64	99,6	0,3
5	1,66	2,58	98,9	1,0

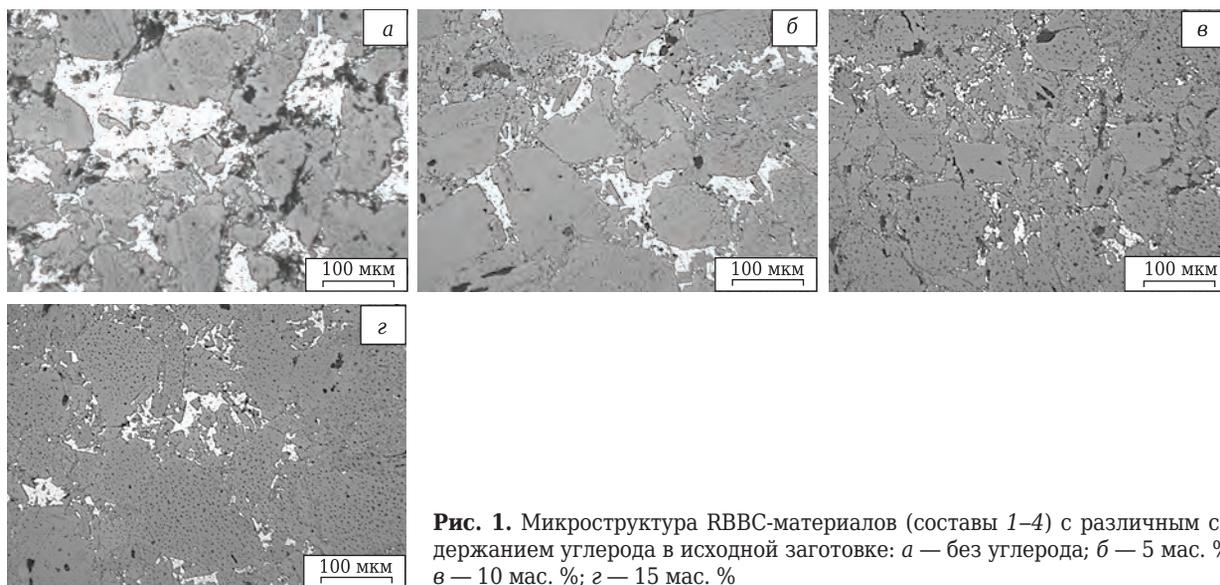


Рис. 1. Микроструктура RBBC-материалов (составы 1–4) с различным содержанием углерода в исходной заготовке: а — без углерода; б — 5 мас. %; в — 10 мас. %; г — 15 мас. %

Фаза твердого раствора образуется практически на всех частицах V_4C . По данным [26], $V_{12}(C, Si, B)_3$ размерами 5–7 мкм формируется на начальном этапе спекания (в первые 10 мин спекания) и дальше не растет. Частицы размерами до 10 мкм в процессе спекания могут полностью растворяться в крем-

ниевом расплаве и за счет процесса растворения-осаждения образовывать на поверхности крупных частиц слой $V_{12}(C, Si, B)_3$. В данной работе для составов 1–4 использованы крупные исходные порошки V_4C ($d_{0,5} = 90$ мкм), что определяет частичное (поверхностное) растворение частиц V_4C в кремниевом расплаве, причем при повышении концентрации углерода растворение снижается.

Для материала состава 5 характерна растворимость большего количества частиц V_4C в кремниевом расплаве с образованием $V_{12}(C, Si, B)_3$ (см. рис. 2, д). На рис. 3–5 черным цветом показаны зерна V_4C , серым — межзеренная фаза. Вторичный карбид кремния синтезируется как полигональной (рис. 4), так и пластинчатой формы (рис. 5) переменного состава (табл. 3).

В процессе спекания RBBC-материалов жидкий кремний полностью или частично растворяет V_4C , образуя твердый раствор V_4C в кремнии с различным (повышенным или пониженным) содержанием углерода (зоны 1 и 2, см. рис. 4 и 5). Небольшое содержание кислорода (см. табл. 3) свидетельствует, вероятнее всего, о присутствии оксидной пленки на поверхности исходных ча-

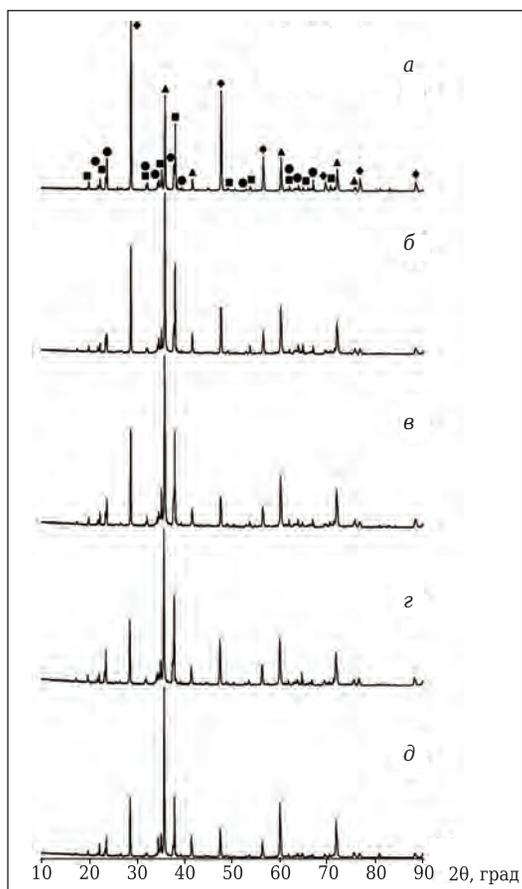


Рис. 2. Рентгенограммы RBBC-материалов составов 1–5 (см. табл. 1): а–д — соответственно составы 1–5; ● — $V_{12}(C, Si, B)_3$; ◆ — Si; ▲ — β -SiC; ■ — V_4C

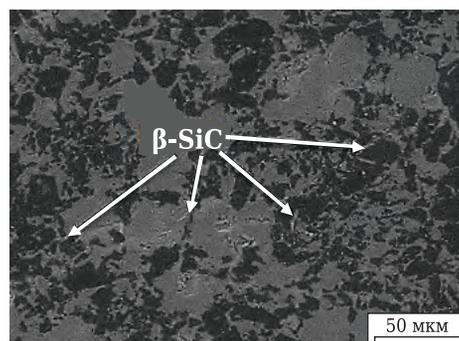


Рис. 3. Микроструктура RBBC-материала с $d_{0,5} = 12,5$ мкм; стрелками показан пластинчатый характер формируемого β -SiC

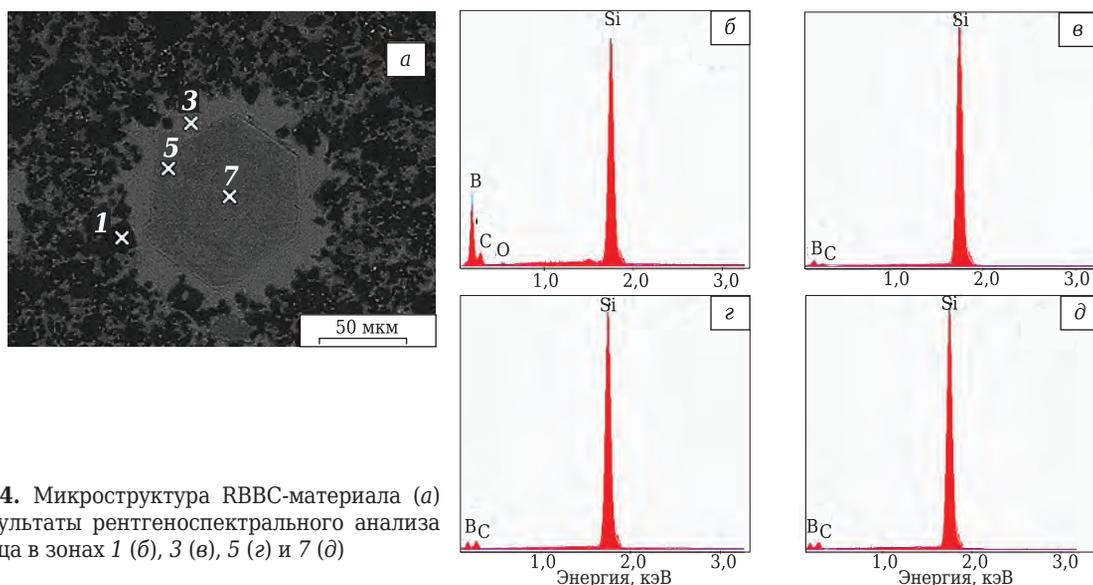


Рис. 4. Микроструктура RBVC-материала (а) и результаты рентгеноспектрального анализа образца в зонах 1 (б), 3 (в), 5 (г) и 7 (д)

стиц V_4C . Синтез фазы твердого раствора происходит в соответствии с реакцией



Результаты рентгеноспектрального анализа зон 3 и 4 с повышенным содержанием кремния и пониженным бора и углерода (см. табл. 3) доказывают вероятность прохождения реакции образования твердого раствора:



Образование силицида бора нестехиометрического состава ($B_{4\pm x}Si$) возможно в результате растворения частиц V_4C с последующим насыщением кремниевого расплава бором и углеродом:

$$Si + 4B \rightarrow B_4Si, \quad (3)$$

$$Si + C \rightarrow SiC. \quad (4)$$

Образовавшийся твердый раствор V_4C в силициде бора имеет состав, соответствующий формуле $V_{12}C_2Si$.

Повышение в кремниевом расплаве концентрации углерода приводит к кристаллизации зерен нестехиометрического β -SiC с растворенной в них фазой на основе V_4C в соответствии с реакцией (зоны 5–7, см. рис. 4, 5):



Кристаллизация зерен из расплава может быть только при непосредственном контакте (растворении) частиц V_4C . На рис. 5 стрелками показаны зерна, образовавшиеся в результате кристаллизации из расплава по реакции (5).

Кристаллизация фаз твердых растворов $V_{12}(C, Si, B)_3$ с разным содержанием углерода в RBVC-материалах определяется исходным составом заготовок. При малом количестве свободного углерода вероятно кристаллизация фаз состава $V_{12}C_3Si$ в виде кольцеобразного слоя на поверхности зерен V_4C и состава $V_{12}C_2Si$ в межзеренном пространстве, а также Si и β -SiC. При высоком содержании углерода помимо перечисленных фаз кристаллизуются

Таблица 3. Элементный состав RBVC-материала (состав 5)

Зона	Содержание элемента, мас. %, в составе материала			
	BK	CK	SiK	OK
1	83,87	11,76	4,06	0,31
2	85,45	9,84	4,53	0,18
3	73,96	8,20	17,84	-
4	72,38	8,13	19,49	-
5	62,82	21,59	15,59	-
6	64,63	21,54	13,84	-
7	65,83	20,32	13,85	-

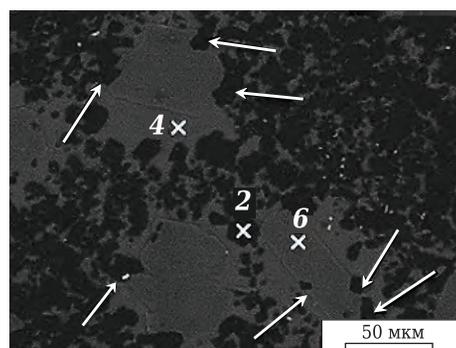


Рис. 5. Микроструктура RBVC-материала (состав 5) с полигональными и пластинчатыми зёрнами

зерна твердого раствора на основе V_4C , имеющие состав, соответствующий формуле $V_{12}C_4Si$.

Согласно [27, 28] в системе B–C–Si вероятна взаимная растворимость Si (~2,5 ат. %) в зернах V_4C при 2050 °C. Образующийся твердый раствор Si в V_4C близок к составу $V_{12,97}Si_{0,03}C_2$. Растворение Si в поверхностном слое V_4C может объяснить описанную [25] слоистую структуру зерен V_4C с разным количественным содержанием Si.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом реакционной пропитки жидким кремнием пористых заготовок на основе V_4C с

разным содержанием (до 15 мас. %) углерода получены плотные материалы ($\rho = 99,6\%$, $\Pi = 0,3\%$).

2. Изучен фазовый состав и исследована микроструктура RBBC-материалов. Доказано наличие фаз B_4C , твердого раствора B_4C в кремнии состава $B_{12}(C, Si, B)_3$, Si и β -SiC.

3. Показано образование вторичного SiC как полигональной формы (при большом содержании углерода в исходной заготовке), так и пластинчатой формы (при малом содержании углерода или

без него, когда единственным источником углерода являются частицы B_4C).

4. Проведенный рентгеноспектральный анализ разных зон RBBC-материала доказывает образование твердых растворов B_4C в жидкости на основе Si, B_4Si и SiC перемешанного состава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований проект № 17-03-00863|18.

Библиографический список

1. **Aghajanian, M. K.** A new family of reaction bonded ceramics for armor applications / M. K. Aghajanian, B. N. Morgan, J. R. Singh [et al.] // Ceram. Trans. — 2002. — Vol. 134. — P. 527–539.
2. **Hayun, S.** Dynamic Response of B_4C -SiC Ceramic Composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel [et al.] // Ceramic Armor and Armor Systems II. — 2006. — Vol. 178. — P. 147–156.
3. **Hayun, S.** The morphology of ceramic phases in B_xC -SiC-Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage, M. P. Dariel // J. Solid State Chem. — 2006. — Vol. 179, № 9. — P. 2875–2879.
4. **Hayun, S.** Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C -Si composites / S. Hayun, D. Rittel, N. Frage, M. P. Dariel // Mater. Sci. Eng., A. — 2008. — Vol. 487, № 1. — P. 405–409.
5. **Suri, A. K.** Synthesis and consolidation of boron carbide: a review / A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. C. Murthy // Int. Mater. Rev. — 2010. — Vol. 55, № 1. — P. 4–40.
6. **Zhang, C. P.** Studies on the RBBC ceramics fabricated by reaction bonded SiC / C. P. Zhang, H. Q. Rue, X. Y. Yue, W. Wang // Rare Metal Mat. Eng. — 2011. — Vol. 40. — P. 536–539.
7. **Hayun, S.** Microstructural evolution during the infiltration of boron carbide with molten silicon / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 1007–1014.
8. **Hayun, S.** The effect of carbon source on the microstructure and the mechanical properties of reaction bonded boron carbide / S. Hayun, H. Dilman, M. P. Dariel [et al.] // Adv. Sintering Sci. Technol. Ceram. Trans. — 2010. — Vol. 87. — P. 29.
9. **Barick, P.** Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / P. Barick, D. C. Jana, N. Thiyagarajan // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, № 1. — P. 763–770.
10. **Golubeva, N.** Study of reaction-bonded boron carbide properties / N. Golubeva, L. Plyasunkova, I. Kelina, E. Antonova, A. Zhuravlev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 42–46.
11. **Sigl, L. S.** Core/rim structure of liquid-phase-sintered silicon carbide / L. S. Sigl, H. J. Kleebe // J. Am. Ceram. Soc. — 1993. — Vol. 76. — P. 773–776.
12. **Perevislov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevislov // Glass Ceram. — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 265–268.
13. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // Glass Ceram. — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.
14. **Zhang, C.** Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide preforms by molten silicon / C. Zhang, H. Ru, H. Zong [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 16. — P. 18681–18691.
15. **Li, X.** Reaction-bonded B_4C with high hardness / X. Li, D. Jiang, J. Zhang [et al.] // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2016. — Vol. 13, № 3. — P. 584–592.
16. **Zheng, Y.** Fabrication of nanocomposite Ti(C,N)-based cermet by spark plasma sintering / Y. Zheng, S. Wang, M. You [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2005. — Vol. 92, № 1. — P. 64–70.
17. **Hayun, S.** Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure / S. Hayun, A. Weizmann, H. Dilman [et al.] // J. Phys. Conf. Ser. — 2009. — Vol. 176, № 1. — P. 012009.
18. **Hayun, S.** The effect of particle size distribution on the microstructure and the mechanical properties of boron carbide-based reaction-bonded composites / S. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2009. — Vol. 6, № 4. — P. 492–500.
19. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380.
20. **Perevislov, S. N.** Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramic with nanosize component / S. N. Perevislov, D. D. Nesmelov // Glass Ceram. — 2016. — Vol. 73, № 7/8. — P. 249–252.
21. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC-YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 206–211.
22. **Kargin, Yu. F.** Microstructure and properties of silicon nitride ceramics with calcium aluminate additions / Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva [et al.] // Inorg. Mater. — 2010. — Vol. 46, № 7. — P. 799–803.
23. **Kargin, Yu. F.** Hot-pressed Si_3N_4 ceramics containing $CaO-Al_2O_3-AlN$ modifying additives / Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva [et al.] // Inorg. Mater. — 2012. — Vol. 48, № 11. — P. 1158–1163.
24. **Sirota, V.** Microstructural and physical properties of magnesium oxide-doped silicon nitride ceramics / V. Sirota, O. Lukianova, V. Krasilnikov [et al.] // Results in Physics. — 2016. — Vol. 6. — P. 82, 83.
25. **Chen, L.** Fundamentals of liquid phase sintering for modern cermets and functionally graded cemented carbonitrides (FGCC) / L. Chen, W. Lengauer, P. Eitmayer [et al.] // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2000. — Vol. 18, № 6. — P. 307–322.
26. **Frage, N.** The effect of the sintering atmosphere on the densification of B_4C ceramics / N. Frage, L. Levin, M. P. Dariel // J. Solid State Chem. — 2004. — Vol. 177, № 2. — P. 410–414.
27. **Mallick, D.** Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering / D. Mallick, T. K. Kayal, J. Ghosh [et al.] // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1667–1669.
28. **Dariel, M. P.** Reaction bonded boron carbide: recent developments / M. P. Dariel, N. Frage // Adv. Appl. Ceram. — 2012. — Vol. 111, № 5/6. — P. 301–310. ■

Получено 31.07.17

© С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович, 2018 г.

К. т. н. В. П. Рева (✉), В. Ю. Ягофаров, А. Э. Филатенков, А. А. Назаренко

ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
г. Владивосток, Россия

УДК 546.82'261:66.091

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА В УСЛОВИЯХ ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ ГАФНИЯ И САЖИ

Представлены результаты исследований механоактивации смеси порошков гафния и сажи в условиях интенсивной вибрационной обработки с использованием помольных тел из твердого сплава ВК6 и стали ШХ15. Показано, что вибрационная обработка исходных компонентов начиная с первых секунд активации приводит к механохимическому синтезу карбида гафния. Причем в предлагаемых условиях обработки предпочтительно использование стальных помольных тел.

Ключевые слова: *вибрационная обработка, механоактивация (МА), карбид гафния, механохимический синтез.*

ВВЕДЕНИЕ

Карбид гафния обладает высокой температурой плавления (3959 ± 84) °С и является самым тугоплавким материалом из известных [1], что предопределяет его использование для производства огнеупорных, жаропрочных и абразивных материалов, для дисперсионного упрочнения сплавов. Карбид гафния применяется также для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, твердых сплавов с повышенными прочностными характеристиками, а также для плазменного напыления покрытий.

Распространенным способом получения карбида гафния является твердофазная реакция при нагревании порошкообразного гафния или его оксида в присутствии сажи. Скорость твердофазной реакции при термической активации низкая, так как определяется скоростью диффузионных процессов [2]. Химическое взаимодействие между твердыми реагентами можно существенно ускорить за счет применения механической активации (МА). При механохимическом синтезе твердофазная реакция протекает во время механической обработки исходных компонентов [3, 4]. В последние десятилетия механохимическим синтезом создан широкий ряд химических соединений [5–10].

Настоящую работу проводили с целью исследования специфики механохимического синтеза карбида в процессе вибрационной обработки порошка гафния в присутствии углерода.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гафний использовали в виде порошка, полученного кальцийтермическим восстановлением, марки ГФМ-1 дисперсностью менее 50 мкм и чистотой 98,7 %. В качестве углеродсодержащего материала применяли сажу марки П-803. Порошок гафния перед использованием термообработывали при 150 °С в течение 3 ч в сушильном шкафу BINDER VD 53/115, Германия. В системе Hf–C образуется карбид гафния HfC с широкой областью гомогенности [11, 12]. Расчет компонентов для механохимического синтеза HfC осуществляли, исходя из стехиометрии HfC_{0,8}. Активацию исходных компонентов и механохимический синтез осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы [13], работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин⁻¹ и амплитуде 90 мм.

Виброобработку смеси Hf + C осуществляли в воздушной атмосфере. В качестве помольных тел применяли шары диаметром 14 мм из твердого сплава ВК-6 (94 % WC + 6 % Co) либо из стали ШХ15. Интенсивность измельчения (отношение массы исходных материалов к массе помольных шаров) составляла 1 : 30, длительность помола 0,5–45 мин. Для воспроизводимости начальных условий виброобработки механореактор с исходными компонентами предварительно помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 2 ч при температуре 25 °С. О прохождении механохимических процессов судили по изменению температуры в механореакторе, измеряемой на его внешней стенке с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1.

Фазовый состав порошковых продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в Си K_α-излучении по стандартной методике. Идентификацию соединений, входящих в состав исследуе-



В. П. Рева
E-mail: festurvp@mail.ru

мых образцов, выполняли в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2. Распределение частиц по размерам, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec/MikroTec/XT фирмы Fritsch, Германия. Морфологию поверхности, форму и размер частиц порошков исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Ultra plus (Carl Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе исследования вибрационную обработку исходных компонентов осуществляли в механореакторе с использованием помольных

шаров из твердого сплава ВК-6. Представлено изменение температуры механореактора $t_{\text{мр}}$ в зависимости от длительности МА $\tau_{\text{МА}}$ порошка гафния в присутствии сажи и без нее (рис. 1): $t_{\text{мр}}$ при МА системы Hf-C на 10–15 °C выше, чем при обработке порошка гафния без добавки углерода, что свидетельствует о возникновении механохимических реакций, сопровождающихся значительным экзотермическим тепловым эффектом. При этом $t_{\text{мр}}$ стабильно возрастает до 25 мин МА, а затем стабилизируется и остается на одном уровне вплоть до 45 мин МА.

Результаты РФА порошковых продуктов, полученных в результате МА смеси Hf + C, показаны на рис. 2. На дифрактограмме смеси Hf + C, подвергшейся МА в течение 0,5 мин, регистрируются рефлексы гафния, а также карбидов гафния и вольфрама. Очевидно, что карбид гафния образовался в результате механохимического взаимодействия гафния с углеродом. Присутствие на дифрактограмме рефлексов карбида вольфрама является следствием интенсивного микроабразивного износа и выкрашивания материала помольных шаров при заданных режимах вибрационной обработки. Содержание намолота материала помольных шаров составляло от 10 до 40 % от массы обрабатываемой смеси при $\tau_{\text{МА}}$ от 0,5 до 45 мин. При этом максимальный намол, определяемый взвешиванием помольных шаров до и после окончания МА смеси Hf + C, наблюдался в первые

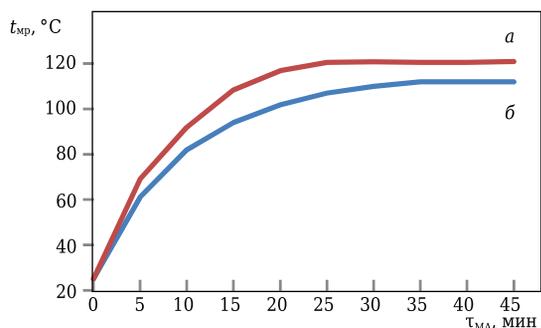


Рис. 1. Температура механореактора $t_{\text{мр}}$ в зависимости от длительности МА $\tau_{\text{МА}}$: а — смесь Hf + C; б — порошок гафния; помольные тела из твердого сплава ВК-6

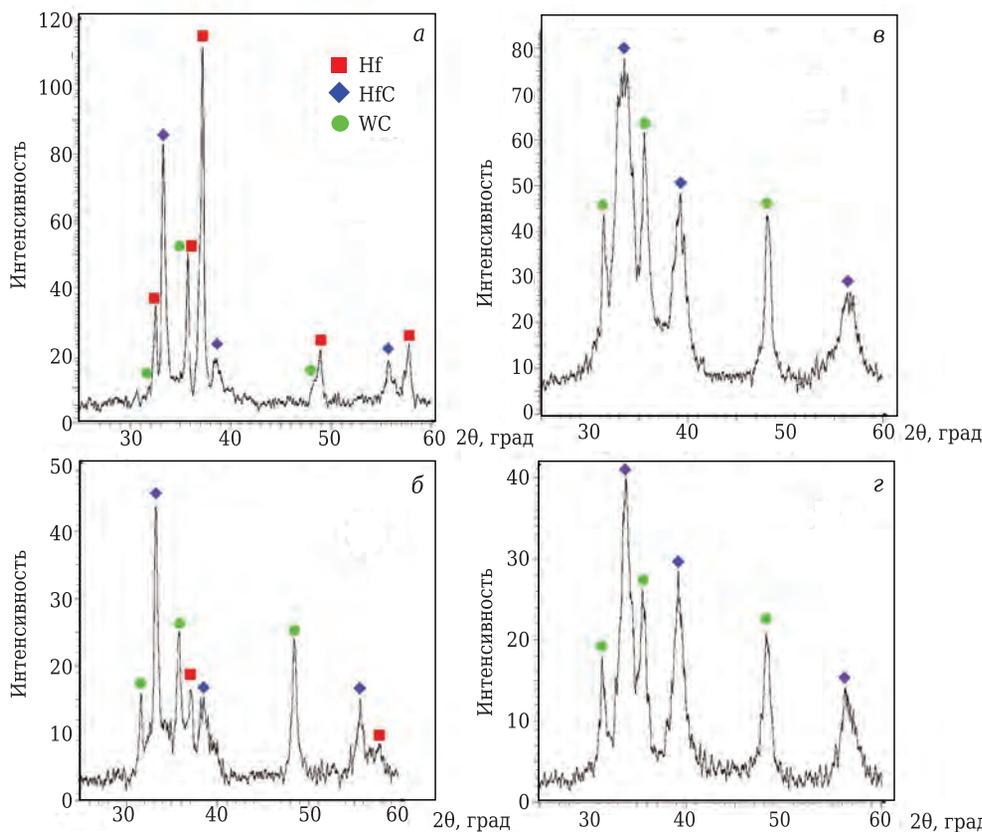


Рис. 2. Дифрактограммы порошка после МА смеси Hf + C в течение 0,5 (а), 5 (б), 25 (в) и 45 мин (г); помольные тела из твердого сплава ВК6

15 мин и составлял до 75–80 % от потери массы шаров при 45-мин виброобработке. При МА порошка гафния без добавки углерода максимальное содержание намолотого материала не превышало 7 % от массы обрабатываемого порошка.

Увеличение $\tau_{МА}$ до 5 мин приводит к снижению содержания гафния, и при 25-мин обработке на дифрактограмме регистрируются только реф-

лексы HfC и WC (рис. 2, б, в). Дальнейшее увеличение $\tau_{МА}$ до 45 мин приводит к снижению интенсивности и увеличению ширины рефлексов карбида гафния, что свидетельствует о повышении его дисперсности и согласуется с морфологией частиц синтезируемых продуктов (рис. 3) и результатами их исследования на лазерном анализаторе частиц (рис. 4). Наибольшей дисперсностью обла-

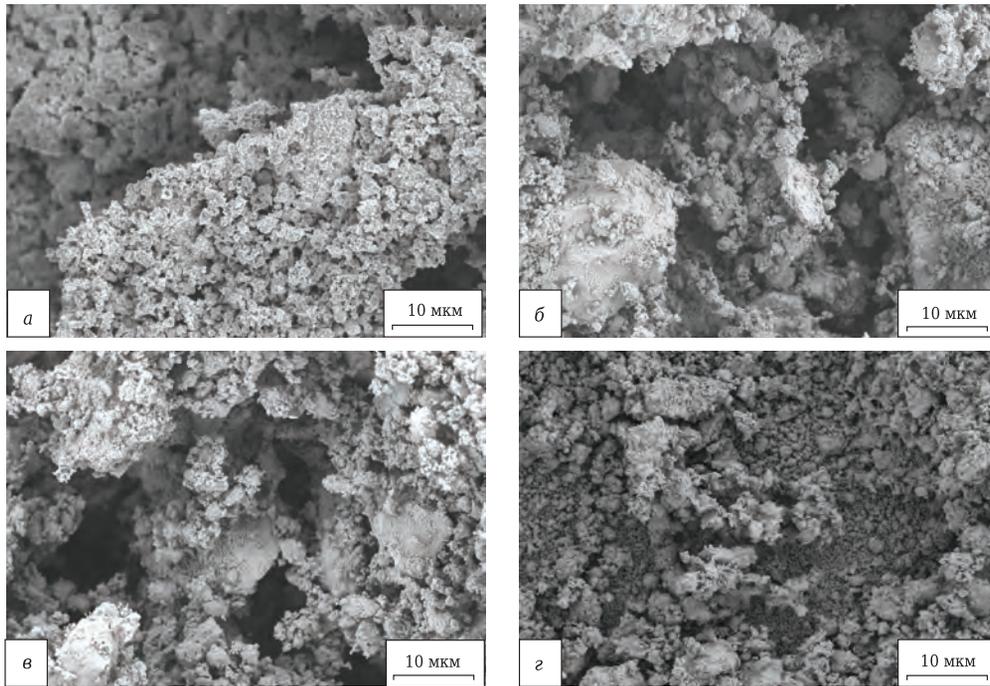


Рис. 3. Морфология частиц порошка после МА смеси Hf + C в течение 5 (а), 15 (б), 25 (в) и 45 мин (г). $\times 5000$

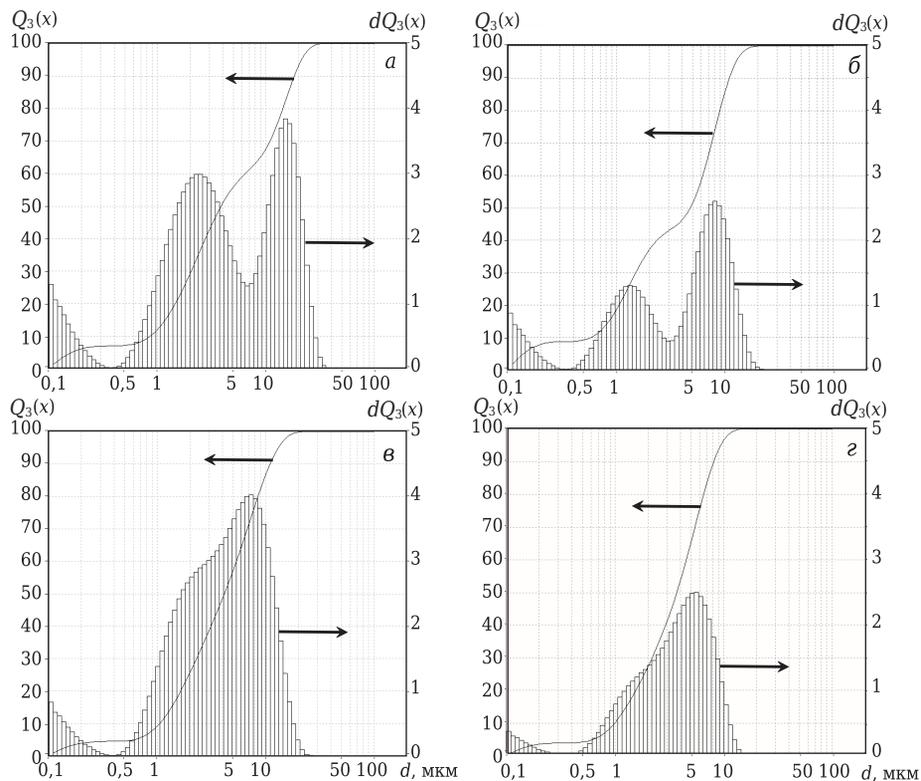


Рис. 4. Гистограмма порошка после МА смеси Hf + C; $\tau_{МА}$, мин: а – 5; б – 15; в – 25; г – 45; помольные тела из твердого сплава ВК6

дает порошок, полученный после 45-мин МА смеси Hf + C; при этом 95 % частиц порошка имеют размер менее 10 мкм. Присутствие в порошках, обработанных в течение 5–15 мин, порядка 7–9 % частиц размерами менее 0,5 мкм обусловлено появлением части непрореагировавшего углерода, что визуально фиксировалось при разгрузке механореактора после окончания МА. В порошках, подвергнутых вибрационной обработке в течение 25–45 мин, присутствие свободного углерода не наблюдалось. Таким образом, МА смеси Hf + C в течение 25–45 мин с использованием помольных шаров из твердого сплава приводит к формированию карбидного композита HfC + WC.

Дальнейшее исследование процессов МА смеси Hf + C в условиях вибрационной обработки

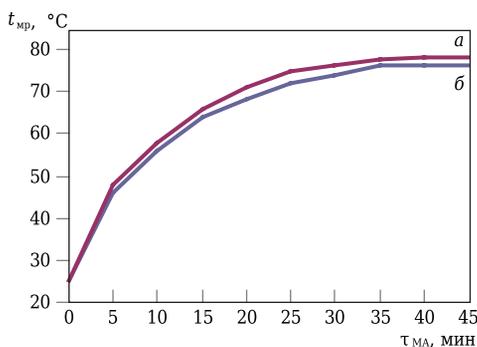


Рис. 5. Температура механореактора $t_{мр}$ в зависимости от $\tau_{МА}$: а — смесь Hf + C; б — порошок гафния; помольные тела из стали ШХ15

проводили с использованием в качестве помольных тел шаров из стали ШХ15. Термограмма процесса МА порошка гафния в присутствии сажи и без нее показана на рис. 5. В данном случае разница $t_{мр}$ при МА порошка гафния и системы Hf–C не превышала 3 °C. По сравнению с температурой, фиксируемой при вибрационной обработке смеси Hf + C и чистого порошка гафния с применением помольных шаров из твердого сплава (см. рис. 1), снижение составило соответственно 46 и 35 °C при $\tau_{МА} = 25$ мин.

Результаты РФА порошковых продуктов, полученных в результате МА смеси Hf + C в течение 0,5 мин (рис. 6, а), показали присутствие на дифрактограмме рефлексов гафния и карбидов гафния; при этом содержание HfC составляло порядка 40 %. Увеличение $\tau_{МА}$ приводит к снижению содержания гафния и повышению доли HfC (рис. 6, б, в). При $\tau_{МА} = 15$ мин дополнительно регистрируются рефлексы железа, что свидетельствует о намале материала помольных тел, фиксируемом РФА. При $\tau_{МА} = 25$ мин на дифрактограмме наблюдаются только рефлексы HfC и железа; при этом содержание последнего составляет порядка 13 %. Увеличение $\tau_{МА}$ до 45 мин приводит к дальнейшему повышению содержания железа. При этом начиная от $\tau_{МА} = 15$ мин вплоть до окончания МА происходит снижение дисперсности частиц (рис. 7), обусловленное формированием микроагрегатов, состоящих из частиц HfC и же-

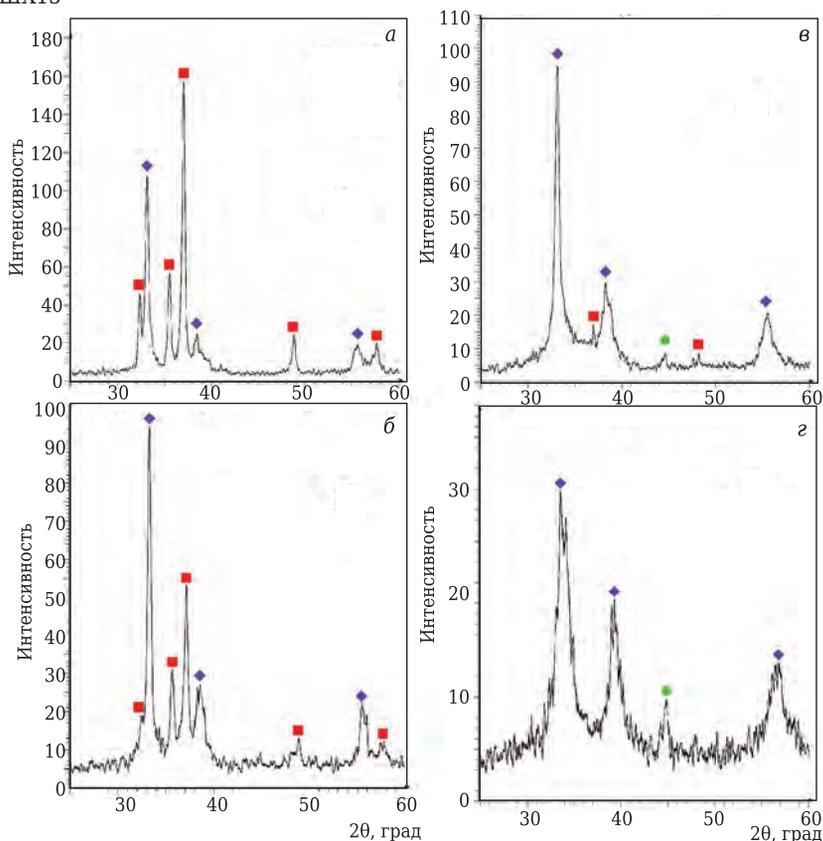


Рис. 6. Дифрактограммы порошка после МА смеси Hf + C в течение 0,5 (а), 5 (б), 15 (в) и 45 мин (г): ■ — Hf; ◆ — HfC; ● — Fe; помольные тела из стали ШХ15

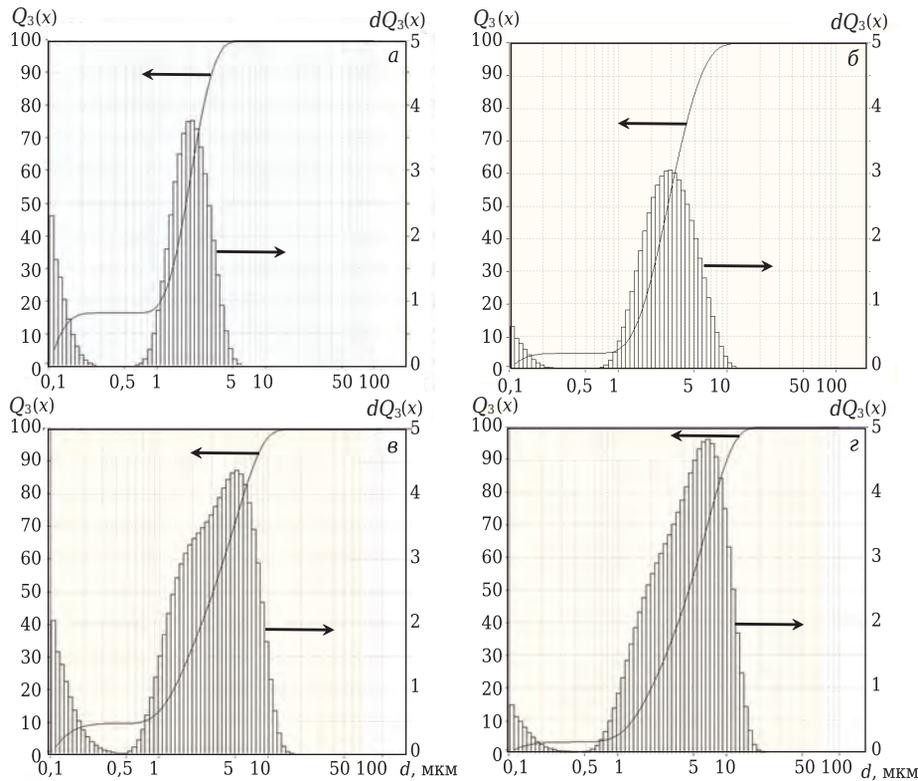


Рис. 7. Гистограмма порошка после МА смеси Hf + C; $\tau_{МА}$, мин: а – 5; б – 15; в – 25; г – 45; помольные тела из стали ШХ15

Фазовый состав смеси Hf + C в зависимости от $\tau_{МА}$, мин, с использованием помольных шаров из ВК6 / ШХ15

Компонент	Содержание компонента, %, при $\tau_{МА}$, мин				
	0,5	5	15	25	45
Hf	46 / 60	17 / 35	8 / 12	0 / 0	0 / 0
HfC	34 / 40	54 / 65	61 / 83	65 / 87	62 / 78
WC	20 / 0	29 / 0	31 / 0	35 / 0	38 / 0
Fe	0 / 0	0 / 0	0 / 5	0 / 13	0 / 22

леза. Сравнительный состав продуктов МА смеси Hf + C в зависимости от материала применяемых помольных шаров приведен в таблице.

Таким образом, появление механохимических реакций в смеси Hf + C начинается при $\tau_{МА} = 0,5 \div 25$ мин независимо от материала помольных шаров. Намол твердосплавных шаров значительно превышает намол стальных, что связано с низкой пластичностью твердого сплава и его выкрашиванием в процессе соударения шаров друг с другом и со стенками механореактора в условиях энергонапряженной вибрационной обработки.

Высказано предположение [14] о механизме механохимических реакций в смеси Hf + C при ее МА в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Механохимическое взаимодействие протекает с образованием на первом этапе композита Hf/C, последующим плавлением гафния, растеканием его по поверхности частиц сажи и кристаллизацией HfC. Обработка

в течение 2 мин приводит к образованию композита Hf/C, увеличение $\tau_{МА}$ способствует формированию смеси HfC и непрореагировавшего Hf. Завершение механохимической реакции с образованием чистого HfC происходит при $\tau_{МА} = 8$ мин.

По данным электронной микроскопии и лазерного анализа частиц, в условиях интенсивной вибрационной обработки исходных компонентов этап предварительного формирования композита Hf/C не выявлен. Очевидно, в рассматриваемых условиях МА механохимический синтез HfC реализуется в микрообъемах смеси Hf + C локально в зонах контакта соударяющихся помольных тел начиная с момента запуска вибрационной обработки исходных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая активация смеси порошков гафния и сажи в процессе обработки в энергонапряженной вибрационной мельнице способствует механохимическому синтезу HfC. Использование помольных шаров из твердого сплава в условиях интенсивной вибрационной обработки нецелесообразно ввиду их сильного износа и трудоемкости процесса рафинирования синтезированного HfC. Порошок карбида гафния, полученный при МА смеси Hf + C с использованием стальных помольных тел, обладает приемлемым составом для применения в порошковой и традиционной металлургии, а также для производства огнеупорных и абразивных материалов.

Библиографический список

1. **Cedillos-Barraza, O.** Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC–HfC system / *O. Cedillos-Barraza, D. Manara, K. Boboridis [et al.]* // *Scientific Reports*. — 2016. — Vol. 6. — P. 1–11. DOI: 10.1038/srep37962.
2. **Третьяков, Ю. Д.** Твердофазные реакции / *Ю. Д. Третьяков*. — М. : Химия, 1978. — 360 с.
3. **Аввакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / *Е. Г. Аввакумов*. — Новосибирск : Наука, 1986. — 303 с.
4. **Болдырев, В. В.** Реакционная способность твердых веществ / *В. В. Болдырев*. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1997. — 303 с.
5. **Попович, А. А.** Механохимический синтез тугоплавких соединений / *А. А. Попович*. — Владивосток : ДВГТУ, 2003. — 201 с.
6. **Болдырев, В. В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ / *В. В. Болдырев* // *Успехи химии*. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216.
7. **Григорьева, Т. Ф.** Механический синтез в металлических системах / *Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринова, Н. З. Ляхов*. — Новосибирск : Параллель, 2008. — 312 с.
8. **Аввакумов, Е. Г.** Перспективы мягкого механохимического синтеза / *Е. Г. Аввакумов* // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2014. — Т. 22, № 4. — С. 359–369.
9. **Рева, В. П.** Формирование твердого сплава VK8 с использованием порошка карбида вольфрама, синтезированного по механохимической технологии / *В. П.*

Рева, Д. В. Онищенко, В. В. Петров [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 7. — С. 39–43.

10. **Reva, V.P.** Formation of hard alloy VK8 using tungsten carbide powder synthesized by mechanochemical technology / *V. P. Reva, D. V. Onishchenko, V. V. Petrov [et al.]* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 295–298.

11. **Рева, В. П.** Приоритетные критерии механохимического синтеза карбидов титана и вольфрама с участием различных углеродных компонентов / *В. П. Рева, Д. В. Онищенко, В. Г. Курявый* // *Металлург*. — 2012. — № 12. — С. 41–46.

12. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.

13. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. Т. 1 ; под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1997. — 1024 с.

14. **Popovich, A. A.** Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds / *A. A. Popovich, V. P. Reva, V. N. Vasilenko [et al.]* // *Poroshkovaya Metallurgiya*. — 1993. — № 2. — P. 37–43.

15. **Григорьева, Т. Ф.** Получение карбида гафния методами механохимии и радиационного воздействия / *Т. Ф. Григорьева, Б. П. Толочко, П. В. Логачев [и др.]* // *Расплавы*. — 2017. — № 4. — С. 302–308. ■

Получено 18.10.17

© В. П. Рева, В. Ю. Ягофаров, А. Э. Филатенков, А. А. Назаренко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

19-й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ



19TH WORLD CONGRESS ON MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

11–13 июня 2018 г. г. Барселона, Испания

Theme: Science and Technology of Materials from Nano to Macro level

<https://materialsscience.conferenceseries.com/europe/>

К. т. н. **К. С. Иванов**^{1,2,3} (✉)

- ¹ ФГБУН «Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН», г. Тюмень, Россия
² ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень, Россия
³ АНО «Губернская академия», г. Тюмень, Россия

УДК 666.266.6-127

МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ШИХТЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ

Представлены способы подготовки шихты при получении пеностеклокерамики путем обжига шихты из опал-кristобалитовой породы и гидроксида натрия при 850 °С. Исследованы основные свойства образцов материала в зависимости от предварительного воздействия на шихту гидротермальной обработки при атмосферном и повышенном давлении. Установлены взаимосвязь исследуемых методов с изменением силикатного модуля шихты и его влияние на снижение средней плотности материала, а также расход наиболее дорогостоящего компонента — гидроксида натрия.

Ключевые слова: пеностеклокерамика, опал-кristобалитовая порода, гидротермальная обработка, вспенивание, гидроксид натрия.

Пеностеклокерамика является неорганическим силикатным материалом ячеистого строения. Как и традиционное пеностекло, сочетающее хорошие теплоизоляционные свойства с негорючестью и сравнительно высокой механической прочностью, пеностеклокерамика применяется для теплоизоляции различного оборудования с рабочей температурой до 500 °С либо в инженерных объектах, например в конструкциях автодорог для защиты грунтов от промерзания и морозного пучения в зимний период [1]. Основной пеностеклокерамики могут являться опал-кristобалитовые породы (диатомит, трепел и опока), широко распространенные по всей территории России и имеющие выходы на поверхность.

Известно, что высокое содержание в опал-кristобалитовых породах аморфного кремнезема предопределяет возможность его растворения в щелочах с получением жидких стекол по мокрому способу [2]. Однако высокое содержание сопутствующих примесей в виде глинистых минералов, кварца и органики приводит к образованию в жидких стеклах нерастворимого остатка и окраске продукта в темно-бурый цвет. Тем не менее нерастворимый остаток в жидких стеклах может играть структурообразующую роль при получении, например, материалов щелочной активации [3], а также пеностеклокерамики [4, 5]. В последнем случае гидратиро-

ванные силикаты натрия (или калия) являются вспенивающим реагентом при нагревании и дегидратируются вплоть до 900 °С, что приводит к созданию силикатной «пены» в виде пеностеклокерамики, содержащей как стекловидную фазу, так и вносимую с нерастворимым остатком кристаллическую. Образование ячеистой структуры сопровождается удалением молекулярной и силанольной воды с последующей поликонденсацией кремнекислородных анионов. Дальнейшее нагревание приводит к образованию структур, близких к соответствующим стеклам, полученным из расплава [6].

Существенным недостатком пеностеклокерамики, сдерживающим ее промышленное производство, является необходимость применения в качестве исходного компонента дорогостоящего гидроксида натрия. Поэтому снижение его содержания с учетом сохранения функциональных свойств пеностеклокерамики является актуальной задачей. Цель настоящей работы — исследование влияния методов активации шихты из опал-кristобалитовой породы на снижение средней плотности пеностеклокерамики при одинаковом соотношении компонентов, за счет чего снижается расход гидроксида натрия. Одним из таких методов является гидротермальное выщелачивание шихты до ее вспенивания, активизирующее процесс растворения аморфных фаз кремнезема опал-кristобалитовой породы (как и в традиционной технологии получения жидкого стекла [2]). В качестве опал-кristобалитовой породы при получении пеностеклокерамики использовали диатомит Ирбитского месторождения следующего химического состава, мас. %: SiO₂ 77,6, CaO 0,4,



К. С. Иванов
E-mail: sillicium@bk.ru

Al_2O_3 7,3, MgO 0,9, Fe_2O_3 4,4, TiO_2 0,6, K_2O 0,8, Na_2O 0,4, SO_3 0,7; $\Delta m_{прк}$ 6,9. Диатомит высушивали до постоянной массы при 100 °С и измельчали до полного прохода через сито с размером ячейки 0,16 мм. Структуру материала исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) серии JSM-6510A (JEOL, Япония), фазовый состав — с применением дифрактометра ДРОН-6 (длина волны 0,179 нм, $Cu K_\alpha$ -излучение, Fe-фильтр).

Микроструктура диатомита свидетельствует о преимущественном содержании обломков панцирей диатомей — ископаемых водорослей размерами в несколько десятков микрон (рис. 1). О высоком содержании в диатомите аморфной фазы в виде опала свидетельствует дисперсный рефлекс на дифрактограмме в диапазоне $2\theta = 18\div 26$ град (рис. 2). Идентификацию кристаллических фаз диатомита проводили с применением базы данных American Mineralogist Crystal Structure Database. На дифрактограмме (см. рис. 2) отмечается кварц (при 2θ 20,87, 26,65, 36,56, 39,49, 40,41 и 50,17 град), монтмориллонит (при 2θ 19,60 и 34,67 град) и иллит, имеющих схожие с монтмориллонитом отражения. Идентифицированные фазы находятся в соответствии с химическим составом диатомита. Концентрация SiO_2 в жидком стекле, полученном из исследуемого диатомита по мокрому способу, свидетельствует о содержании в диатомите 44,6 % аморфного

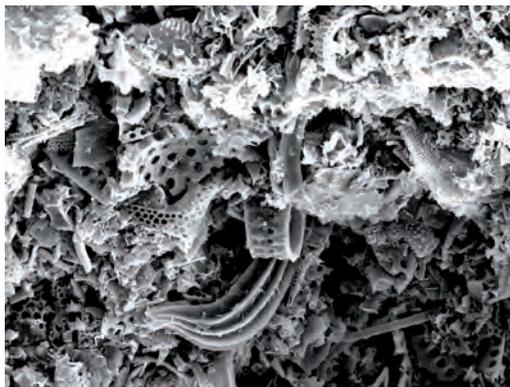


Рис. 1. СЭМ-изображение диатомита. $\times 1000$

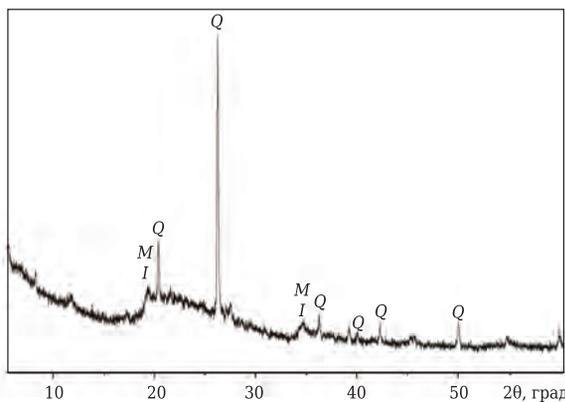


Рис. 2. Дифрактограмма диатомита: Q — кварц; M — монтмориллонит; I — иллит

кремнезема; остальные 55,4 % приходятся на нерастворимый остаток и органические примеси.

Шихту из опал-кристобалитовой породы и раствора $NaOH$ концентрацией 40 мас. % готовили предварительным смешиванием вручную в стальной сферической чаше до получения пресс-порошка формовочной влажности. По экономическим соображениям массовое соотношение диатомита и $NaOH$ (в пересчете на сухое вещество) принимали равным 8. Силикатный модуль шихты (равный молярному соотношению между установленным содержанием в диатомите аморфной фазы SiO_2 и Na_2O) при этом составлял 4,7 (силикатный модуль традиционных жидких стекол от 3 до 4).

В дальнейшем пресс-порошок подвергали экструзии с помощью гранулирующего шнекового пресса (экструдера). В результате этого происходят смешивание компонентов шихты и формирование гранул заданных размеров. Характеристики лабораторного экструдера: диаметр шнека 80 мм, шаг витков шнека 80 мм, число оборотов шнека 45 мин⁻¹, номинальный крутящий момент привода 490 Н·м, диаметр отверстий в гранулирующей решетке 5 мм; длина гранул ограничивалась 5 мм. Таким образом, из шихты были сформированы сырьевые гранулы диаметром и длиной 5 мм со средней плотностью 1,65 г/см³.

В ходе эксперимента шихту в виде сырьевых гранул подвергали следующим видам активации: 1 — гидротермальной обработке в среде насыщенного водяного пара при 90 °С в течение 1 ч; 2 — автоклавной обработке под давлением водяного пара 1,5 МПа в течение 1 ч. В первом и втором случае шихта имела маркировку MG и MA соответственно, шихта без активирующего воздействия — M0. После обработки материал высушивали при 80 °С и измельчали в дробилке с отбором фракции 1–2,5 мм для последующего обжига. Сырьевые гранулы обжигали в формах из жаростойкой стали, в которых происходило вспенивание и спекание с получением готового материала. Формы с материалом помещали в муфельную печь, предварительно разогретую до температуры обжига, и выдерживали при заданной температуре в течение 20 мин. Формы охлаждали вместе с печью, после чего из материала выпиливали образцы в виде кубов с ребром 30 мм.

Степень влияния способа активации шихты оценивали в основном по изменению средней плотности образцов, поскольку от этого показателя зависит расход $NaOH$ на единицу объема материала. Кроме того, плотность теплоизоляционного материала в основном определяет значение его основной характеристики — теплопроводности. На образцах определяли предел прочности при сжатии; ячеистую структуру исследовали с помощью СЭМ.

В зависимости от способа активации шихты определяли ее силикатный модуль. При равном

содержании Na_2O в смесях он характеризует количество SiO_2 в растворенном состоянии, что может влиять на вспенивание смесей. Значение силикатного модуля определяли с помощью известного аналитического экспресс-метода [7]. Навеску шихты, высушенную до постоянной массы, измельчали до полного прохода через сито с размером ячейки 0,1 мм. Затем навеску кипятили в воде (в пикнометре на водяной бане) при 98 °С в течение 1 ч. Полученный раствор анализировали на содержание Na_2O и SiO_2 , как и в традиционных жидких стеклах.

СЭМ-изображение гранулированной шихты М0 после сушки показано на рис. 3. Отсутствие следов обломков панцирей диатомовых водорослей указывает на их растворение под действием раствора NaOH . Для определения оптимальной температуры обжига шихты при заданном соотношении компонентов первоначально исследовали изменения пористой структуры и средней плотности образцов. Процесс разрыхления шихты и начало ее поризации наблюдаются при 300 °С (рис. 4, а). Пористое строение материала при 400 и 500 °С (рис. 4, б и в) представляет собой неупорядоченную и неоднородную картину, незначительно отличающуюся от наблюдающейся при 300 °С. Некоторый порядок пористой структуры просматривается при 600 °С (рис. 4, г). Видно зарождение новых пор в перегородках, уже возникших, что указывает на непрерывный процесс поризации начиная от 300 °С (см. рис. 4, а). Отдельные замкнутые поры округлой формы можно различить начиная от 700 °С (рис. 4, д), однако в целом структура материала еще разнородна и не упорядочена. В дальнейшем пористую структуру материала при 800 °С (рис. 4, е) исследовали при 50-кратном увеличении в связи с образованием пор порядка

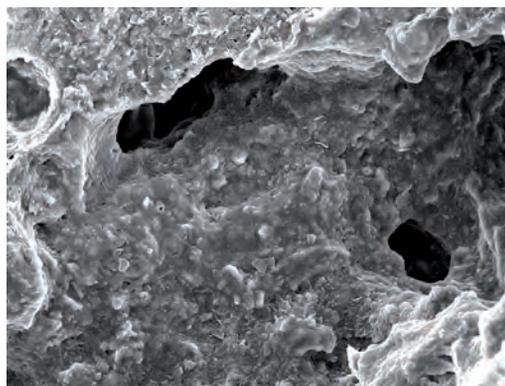


Рис. 3. СЭМ-изображение шихты. $\times 1000$

0,5 мм. Хорошо различимы отдельные преимущественно замкнутые поры сферической формы с остеклованной поверхностью.

Повышение температуры обжига до 850 °С приводит к возрастанию средней плотности образцов за счет усадки и уплотнения пены. Минимальное значение средней плотности соответствует температуре 800 °С, поэтому эту температуру обжига следует считать оптимальной. Увеличение выдержки при 800 °С более 20 мин нецелесообразно из-за незначительного снижения средней плотности образцов, сокращение выдержки (<20 мин) приводит к увеличению средней плотности материала вследствие незавершенности процесса поризации шихты. Поэтому оптимальная выдержка образцов при температуре обжига составляет 20 мин.

Результаты влияния активации шихты на среднюю плотность образцов показаны на рис. 5. В ряду М0 – МГ – МА увеличивается интенсивность воздействия на шихту перед обжигом в виде

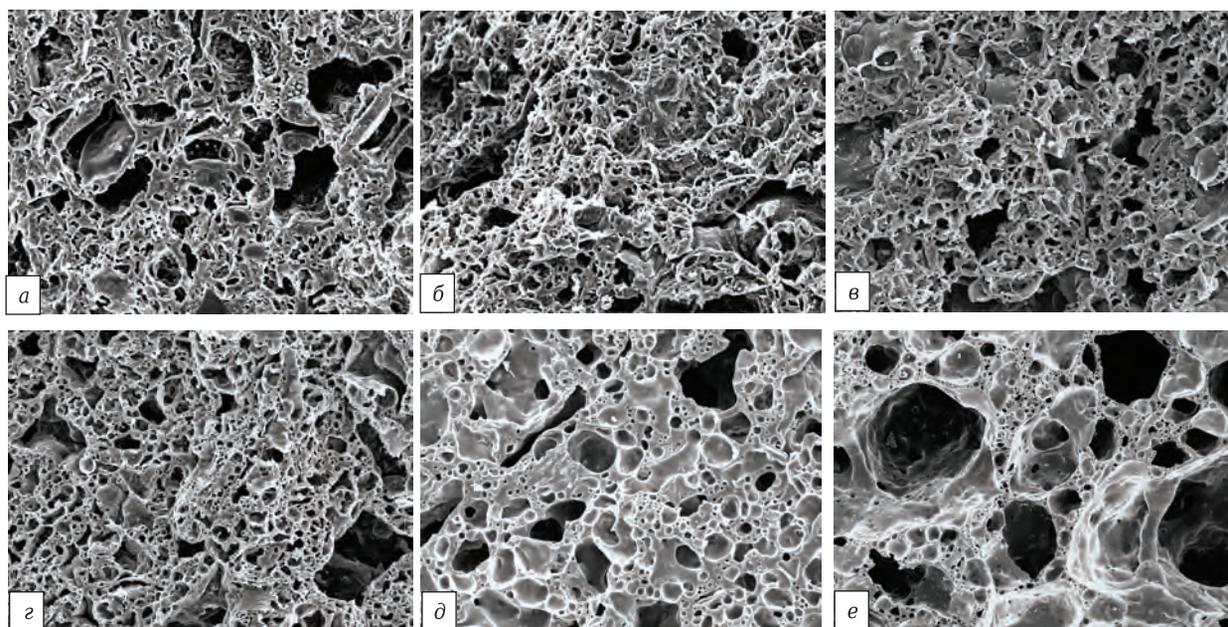


Рис. 4. Изменение структуры материала в зависимости от температуры обжига: а — 300 °С ($\times 500$); б — 400 °С ($\times 500$); в — 500 °С ($\times 500$); г — 600 °С ($\times 500$); д — 700 °С ($\times 500$); е — 800 °С ($\times 50$)

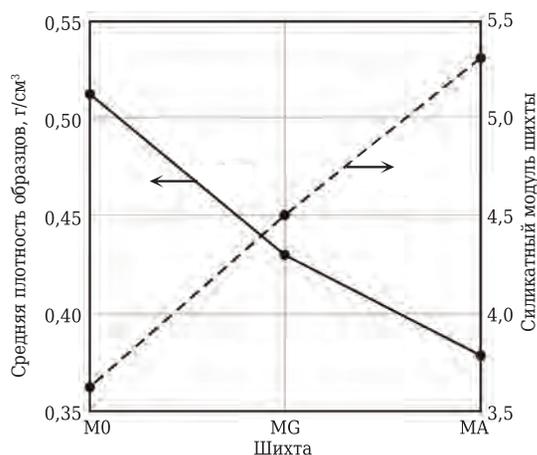


Рис. 5. Влияние активации шихты на ее силикатный модуль и среднюю плотность образцов

возрастания температуры и давления водяного пара, а средняя плотность образцов снижается и составляет 0,52, 0,43 и 0,38 г/см³ соответственно. Видно, что активация шихты приводит к снижению средней плотности материалов из шихт МГ и МА в сравнении с М0 в 1,21 и 1,37 раза. На правой вертикальной оси диаграммы (см. рис. 5) представлена взаимосвязь между видом активации и значением силикатного модуля шихты. В ряду М0 — МГ — МА увеличивается силикатный модуль от 3,6 до 4,5 и 5,3. Для шихты МА силикатный модуль выше, чем расчетный (5,3 против 4,7), что указывает на полное растворение аморфного SiO₂ и частичное растворение кристаллического SiO₂, входящего в состав диатомита.

Таким образом, наиболее вероятная причина снижения средней плотности образцов из шихты МГ и МА — более высокое содержание растворенного в смеси SiO₂. Высокомодульные гидратированные щелочные силикаты содержат большее количество химически связанной воды, что обеспечивает дополнительное количество порообразователя при обжиге. Кроме того, ввиду существования известных способов гидротермального синтеза искусственных цеолитов из глин и щелочей [8] вполне вероятно их образование также и в рассматриваемой системе. Искусственные цеолиты могут являться источником порообразователя, постепенно дегидратироваться при нагревании и снижать среднюю плотность материала. Однако пока это остается теоретическим предположением.

Предел прочности при сжатии образцов закономерно снижается по мере уменьшения их средней плотности; в ряду М0 – МГ – МА он составляет 5,8, 4,3 и 2,3 МПа соответственно. Таким образом, вспенивание шихты без активации создает предпосылки к получению пеностеклокерамики с более высокой прочностью. Активация шихты путем ее автоклавной обработки позволяет получить образцы с пониженными средней плотностью и прочностью, однако в этом случае материал имеет низкую теплопроводность, а следовательно, имеет более выраженные теплоизоляционные свойства.

Промежуточные свойства имеют образцы, полученные из шихты с гидротермальной обработкой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследование рассмотренных способов активации шихты показало, что наибольшее влияние на свойства пеностеклокерамики оказывает автоклавная обработка шихты и в меньшей степени — гидротермальная при атмосферном давлении. В первом и втором случае средняя плотность образцов уменьшается в 1,37 и 1,21 раза соответственно, что дает пропорциональный экономический эффект из-за снижения расхода NaOH.

2. Существенные изменения средней плотности образцов после вспенивания в зависимости от активации шихты объясняются изменением силикатного модуля шихты, который возрастает от 3,6 до 5,3 по мере увеличения интенсивности активации. Влияние силикатного модуля на рост вспенивания образцов может объясняться как увеличением содержания химически связанной воды в высокомодульных гидратированных силикатах, так и формированием в шихте искусственных цеолитов.

3. В результате оказываемого на шихту воздействия существуют предпосылки получения как высокопрочной пеностеклокерамики, так и теплоизоляционного материала с низкой теплопроводностью для применения в высокотемпературном промышленном оборудовании.

Библиографический список

1. **Иванов, К. С.** Исследование воздействия слоя гранулированной пеностеклокерамики на температурный режим промерзающего грунта / К. С. Иванов, Е. А. Коротков // Основания, фундаменты и механика грунтов. — 2017. — № 5. — С. 32–37.
2. **Григорьев, П. Н.** Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. — М.: Стройиздат, 1956. — 414 с.
3. **Ivanov, K. S.** Effect of sodium silicate slurries on the properties of alkali-activated materials / K. S. Ivanov, E. A. Korotkov // Inorganic Materials. — 2017. — Vol. 53, № 9. — P. 973–979.
4. **Kazantseva L. K.** Chemical processes during energy-saving preparation of lightweight ceramics / L. K. Kazantseva, S. V. Rashchenko // J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97, № 6. — P. 1743–1749.
5. **Орлов, А. Д.** Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы / А. Д. Орлов // Строительные материалы. — 2015. — № 1. — С. 24–27.
6. **Hans, R.** Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids / R. Hans, B. Dorit, T. Jörg // J. Non-Crystalline Solids. — 2001. — Vol. 293/295. — P. 752–757.
7. **Sokolovich, V. E.** Rapid method of determining the modulus of sodium silicate solution / V. E. Sokolovich // Glass Ceram. — 1975. — Vol. 32. — P. 707, 708.
8. **Breck, D. W.** Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use / D. W. Breck. — Wiley: New York, 1973. — 771 p. ■

Получено 16.01.18

© К. С. Иванов, 2018 г.

Д. х. н. Д. Д. Гуламова (✉), к. х. н. Х. Н. Бахронов,
С. Х. Бобокулов, Ж. Ш. Турдиев

Институт материаловедения НПО «Физика–Солнце»
АН Республики Узбекистан, г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.3:549.6]:523.9-7

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОГО СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Показана перспектива использования солнечной энергии для разработки технологии синтеза в расплаве многокомпонентных керамических материалов. Представлены оптико-энергетические параметры Большой солнечной печи мощностью 1 МВт для синтеза материалов на основе титаната алюминия, их фазовый и зерновой составы в зависимости от скорости охлаждения расплава. Показана возможность получения двухфазного материала, содержащего титанитную фазу и шпинель. Установлено положительное влияние шпинельной фазы на свойства керамики из синтезированного солнечной энергией материала.

Ключевые слова: солнечная энергия, Большая солнечная печь (БСП), термостойкая керамика на основе титаната алюминия, шпинель.

Ограниченность природных углеводородов как источников энергии заставляет изыскивать альтернативные возобновляемые энергоресурсы и исследовать возможности их использования в различных областях жизнедеятельности человека. Достаточно полно исследованы и прогрессивно развиваются преобразователи солнечной энергии в электрическую и тепловую. Солнечные батареи интенсивно внедряются в бытовые и промышленные процессы, сельское хозяйство. Однако использование солнечной энергии в производстве керамических материалов очень ограничено. Традиционные технологические процессы получения керамики основаны на методе твердофазных реакций [1]. В промышленных «расплавных» технологиях производства керамических материалов используют электродуговой и индукционный нагрев, гораздо реже процессы плавления осуществляются с использованием плазмы, СВЧ- и радиационного нагрева [2–5]. Эти методы высокоэнергоемкие и требуют оснащения специальным дорогостоящим электротехническим оборудованием.

Альтернативой энергозатратным технологиям могут служить технологии с применением концентрированной солнечной энергии как возобновляемым энергетическим ресурсом. Такие технологии имеют ряд преимуществ: быстрый и

полный синтез в воздушной среде, обеспечивающий стехиометрию по кислороду за счет прохождения процесса при равновесном парциальном давлении кислорода; высокая чистота из-за отсутствия загрязнения со стороны технологического оборудования; контролируемый режим охлаждения-закалки расплава, позволяющий получать стеклообразное состояние, управлять фазовым составом, морфологией, размером зерна. При этом следует учесть влияние солнечного спектра как полихроматического спектра энергий, приводящего к резонансному возбуждению межатомных связей, стабилизации высоковалентных состояний и метастабильных фаз [6–8]. Повышенная внутренняя энергия метастабильного состояния положительно влияет на процессы спекания в результате перехода к равновесному состоянию [9, 10]. Таким образом, перспективно развитие процессов синтеза и термообработки керамических материалов с применением концентрированной солнечной энергии. Однако при очевидных преимуществах использования возобновляемых источников энергии определяющим фактором являются свойства целевого материала.

Для большинства материалов, синтезированных твердофазным методом, характерно образование гранулярной структуры, которая предпочтительна для получения керамики зернистого строения. Негативное влияние гранулярной структуры наиболее явно проявляется у керамики с особыми электрическими свойствами из-за образования промежуточных примесных фаз на межзеренных границах, высокого сопротивления в зонах точечных контактов зерен, малой их протяженности и т. д. Для получения



Д. Д. Гуламова
E-mail: gulamova@uzscience.net

материалов с ориентированной, пластинчатой, текстурированной структурой «расплавные» технологии могут быть использованы более успешно. Они также перспективны для осуществления быстрых реакций взаимодействия исходных компонентов, стабилизации аморфного состояния, протяженных контактов на межзеренных границах. Регулирование плотности лучистого потока, воздействующего на расплав, позволяет при медленном снижении плотности лучистого потока и тем самым сокращении зоны расплава получить крупнокристаллическую структуру целевого материала, и, наоборот, быстрый режим охлаждения приводит к формированию более мелкого зерна.

Технологии с применением концентрированной солнечной энергии для получения керамических материалов используются относительно редко, что связано как с природными условиями различных регионов, так и с недостаточной изученностью результатов воздействия концентрированного солнечного излучения на вещество. Первые опыты по использованию солнечной энергии для получения оксидных материалов высшей огнеупорности были осуществлены японскими и французскими исследователями. Ими разработано специальное оборудование и исследованы технологические процессы термообработки и плавления оксидных систем на основе ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , РЗЭ и других соединений под воздействием солнечного излучения высокой плотности, создающего в зоне нагре-

ва материалов температуры выше 2300 °С [11]. Однако процессы получения керамики из материалов, синтезированных солнечной энергией, исследованы недостаточно, хотя разработка технологий практического применения гелиоматериалов представляется логичным завершением цикла от синтеза материалов заданного состава до изготовления целевого изделия.

В настоящей статье представлены результаты разработки технологии синтеза материалов с применением солнечной энергии и получения термостойких фильтров на основе стабилизированного β -титаната алюминия. Материалы синтезировали в Большой солнечной печи мощностью 1 МВт с зоной фокального пятна диаметром 90 см. Технологический процесс синтеза материалов с применением солнечной энергии непосредственно связан с обеспечением требуемой плотности лучистого потока в фокальной зоне обработки материала и настройкой оптической системы БСП в целом. Оптико-энергетическая система БСП представлена гелиостатным полем, концентратором и технологическим отделением, в котором проводятся термообработка и плавление материалов [12]. Эксплуатация всего гелиостатного поля обеспечивает термообработку и плавление наибольшего количества целевого материала, что определяется распределением плотности лучистого потока в фокальной зоне в соответствии с гауссовой зависимостью (рис. 1). При необходимости наиболее экономного режима эксплуатации оптической системы для синтеза ограниченного количества материала может быть использована технология, когда нагрев обеспечивается группами гелиостатов (рис. 1). На рис. 1 показана область отраженного от концентратора солнечного излучения, обеспечивающая процесс синтеза в расплаве материалов на основе титаната алюминия.

Предварительно до плавления анализируются свойства исходных и целевого материалов. Данные о температуре плавления, оптических свойствах, теплопроводности, степени черноты используют для корректировки плотности лучистого потока, необходимой для плавления материала. Плотность лучистого потока, воздействующего на материал, ниже из-за потерь, связанных с техническими параметрами зеркал и точностью юстировки, поэтому необходима экспериментальная корректировка плотности лучистого потока в фокальной зоне для каждого материала. Плотность лучистого потока, обеспечивающую температуру плавления материала на основе титаната алюминия, определяли по уравнению Стефана – Больцмана $Q = (a/\varepsilon)\sigma T^4$, где Q — мощность излучения; a и ε — соответственно коэффициенты поглощения и излучения; σ — постоянная Стефана – Больцмана; T — температура. При $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴), значения $a/\varepsilon \approx 1$, T не ниже 1880 °С

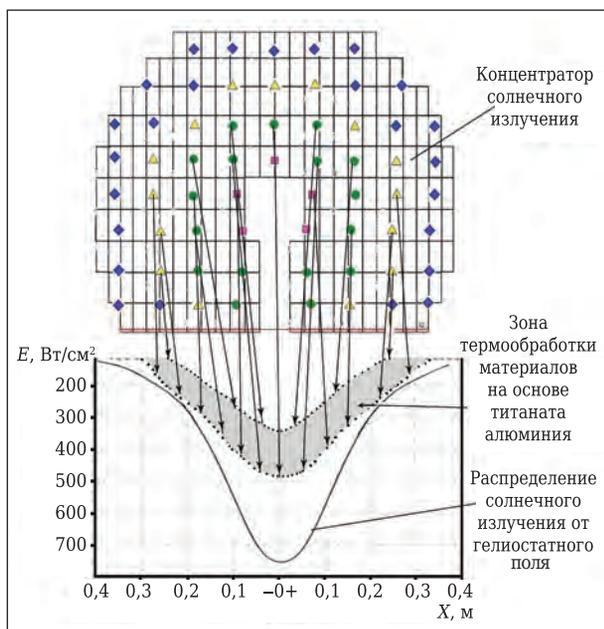


Рис. 1. Распределение плотности солнечного излучения в фокальной зоне плавления материалов на основе титаната алюминия и геометрия области расположения материалов в зоне термообработки и плавления: ■, Δ, ●, ◆ — маркировка фасет концентратора, соответствующих гелиостатам

плотность солнечного излучения должна составлять 100–480 Вт/см². Параметры солнечного потока и свойства Al₂O₃, TiO₂, MgO и титаната алюминия, учитываемые для оценки возможности плавления в солнечной печи, приведены в табл. 1. Важное значение для проведения синтеза материала имеет геометрия его расположения в зоне плавления, соответствующая параметрам области распределения лучистого потока для минимизации потерь излучения, отраженного от ванны расплава. Для плавления материалов на основе титаната алюминия геометрия полости расположения исходной шихты, скоррелированная с распределением плотности лучистого потока в фокальной зоне, схематично показана на рис. 1.

Ранее проведенные исследования, направленные на получение с помощью солнечной энергии титаната алюминия, стабилизированного добавками MgO и SiO₂, показали образование двух фаз: стабилизированного титаната алюминия и шпинели [15]. Преимущественное образование фазы на основе титаната алюминия ($T_{пл} = 1860$ °C) и примесное содержание шпинели ($T_{пл} = 2105$ °C) в количестве 3–4 % (отн.) зависели от разницы температур плавления и энергии образования соединений, а также градиентных условий синтеза в солнечной печи, когда расплав с одной стороны подвергается воздействию концентрированного солнечного излучения, а с противоположной стороны находится на водоохлаждаемой подложке. В результате перегрева расплава и кристаллизации при закалке вначале происходило образование шпинели, а затем титаната алюминия. Из-за недостаточного содержания в исходном составе MgO (5 мас. %) в целевом материале было получено примерно 3 отн. % шпинельной фазы.

Для получения керамики с наилучшими термомеханическими свойствами предполагалось синтезировать двухфазный материал, в котором титанат алюминия выполняет функцию термостойкой основы, а шпинель в количестве не менее 15 отн. % является фазой, повышающей не только термостойкость, но и прочность, как это осуществляли ранее путем создания композита из смеси титаната алюминия, муллита и шпинели, синтезированных индивидуально [16]. Для увеличения количества шпинели

ли сверх стехиометрического состава титаната алюминия и количества MgO, необходимого для его стабилизации, изменяли состав исходной шихты, повышая содержание MgO и Al₂O₃ таким образом, чтобы в целевом материале получить избыток шпинели в количестве не менее 15 отн. %. Введение дополнительного количества предварительно синтезированной шпинели считали нецелесообразным из-за трудоемкости процесса. Кроме того, материал с одновременно синтезированными двумя фазами имеет лучшие характеристики из-за проявления эффекта формирования сопряженных межзеренных границ разных фаз, что трудно достигнуть в композите, полученном механическим смешиванием отдельно синтезированных компонентов. В таком материале росту зерен фазы на основе титаната алюминия препятствует шпинельная фаза. Таким образом, устраняется негативное влияние концентрации напряжений на межзеренных границах тиалитной фазы, приводящее к ее распаду. Сконструированный двухфазный материал стабилен как за счет «выравнивания» элементарных полиэдров в структуре тиалита заменой Al³⁺ на Mg²⁺, так и за счет влияния шпинельной фазы. Кроме того, мелкозернистая структура способствует повышению прочности, что необходимо и для керамики на основе титаната алюминия.

Для получения в целевом плавленом материале размера зерна в широком диапазоне, особенно мелких фракций (≤ 40 мкм), и снижения трудоемкости операции помола до фракции мельче 20 мкм осуществляли процесс закалки расплава двумя способами. Первый способ предусматривал слив расплава в холодную воду. При таком способе скорость закалки невелика и составляет ориентировочно около 10³ град/с. Основная масса синтезированного материала (~ 80 %) была представлена сферолитами диаметром 2–4 мм, и лишь 15 отн. % составляли сферолиты диаметром менее 2 мм [17] (рис. 2, а). Размер зерен в зависимости от размера сферолитов, по данным микроструктурного анализа, составлял 120–180 мкм, содержание зерен размерами менее 40 мкм 3–8 отн. %. Второй способ заключался в сверхбыстром охлаждении расплава путем диспергирования [18]. Материал, полученный таким способом, представлял со-

Таблица 1. Свойства материалов, определяющие возможность синтеза плавлением в солнечной печи [13, 14]

Оксид	$T_{пл}$, °C	Коэффициент излучения	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °C				Теплоемкость, кДж/(кг·°C)	Энтальпия образования, кДж/моль
			700	1100	1500	2000		
Al ₂ O ₃	2319,7±8	0,18	13	7	5	7	79101	1675 (298,15 K)
MgO	3073±13	0,28	16	8	6	9	37820,2	601,8
TiO ₂	2128	0,43–0,71 (800–1500 K)	5	3	3	–	55140,4	943,9 (298,15 K)
Al ₂ TiO ₅	1860	–	–	–	–	–	–	2604,5 (298,15 K)

бой частицы-чешуйки неправильной формы и состоял из зерен размерами 8–120 мкм (рис. 2, б). После помола чешуек и отсева на фракции порошок имел следующий зерновой состав, %:

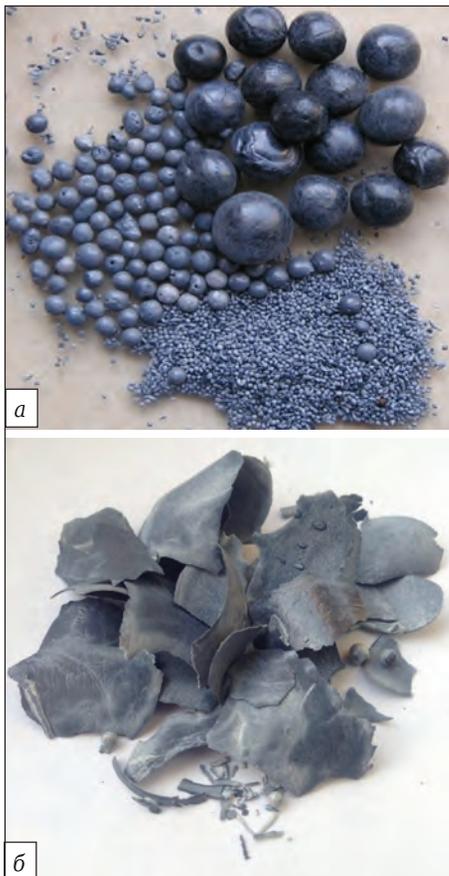


Рис. 2. Материалы на основе титаната алюминия, синтезированные в солнечной печи с охлаждением расплава: а — сливом в воду; б — диспергированием

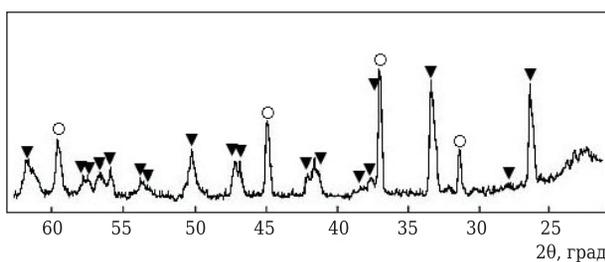


Рис. 3. Фазовый состав материала, синтезированного в солнечной печи, на основе титаната алюминия и шпинели: ▼ — $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$; ○ — MgAl_2O_4

Таблица 2. Параметры решетки фазы на основе титаната алюминия в зависимости от скорости охлаждения расплава

Параметр решетки, нм, при скорости охлаждения расплава			
$\sim 10^2$ град/с		$\sim 10^5$ град/с	
$\text{Al}_{2-n}\text{Mg}_n\text{TiO}_5$	MgAl_2O_4	$\text{Al}_{2-n}\text{Mg}_n\text{TiO}_5$	MgAl_2O_4
$a = 0,3603$	$a = 0,8142$	$a = 0,3529$	$a = 0,8046$
$b = 0,9429$		$b = 0,9432$	
$c = 0,9623$		$c = 0,9641$	

фракции 100–160 мкм 27, 63–100 мкм 18, 40–63 мкм 23, 10–23 мкм 15, мельче 10 мкм — остальное. Фракцию мельче 40 мкм отделяли седиментацией. Помол резко закаленных плавных материалов осуществляется значительно быстрее, чем полученных твердофазным спеканием, из-за того, что быстрая закалка обеспечивает образование множества центров кристаллизации, на которых растет зерно. Количество центров кристаллизации зародышей обратно пропорционально размеру зерна. Вследствие ограниченного времени кристаллизации не успевают пройти диффузионные процессы между зернами и возникнуть межзеренные контакты. Поэтому помол резко закаленных из расплава материалов осуществляется достаточно быстро, что целесообразно для экономии времени и уменьшения износа помольного оборудования.

Анализ фазового состава синтезированного материала показал образование двух фаз на основе титаната алюминия и шпинели (рис. 3). Параметры элементарной ячейки фаз меньше у быстро закаленного материала (табл. 2). Эффект уменьшения параметров решетки проявлялся у всех материалов, полученных сверхбыстрой закалкой под воздействием концентрированного солнечного излучения, что связано с усилением поляризации межатомных связей и их резонансным возбуждением под воздействием концентрированного солнечного излучения. По данным микроструктурного анализа, фаза на основе титаната алюминия имела характерную для анизотропных материалов вытянутую ориентированную форму зерен. Усиление анизотропии термического расширения фазы на основе титаната алюминия определялось градиентными условиями, в которых находится расплав. При закалке расплава усиливается градиент, что способствует стабилизации направленно закристаллизованной структуры. Шпинель распределялась в виде включений на межзеренных границах титаната алюминия. Этот материал был использован для изготовления керамики. Порошки из сферолитов диаметром 2–4 мм использовали для изготовления фильер прессованием при одноосном давлении 86 МПа. Тонкодисперсный порошок из быстро закаленного материала, состоящий из фракции мельче 8 мкм, применяли для формования фильер методом шликерного литья. Шликер довели до рН = 4,2. Отжиг изделий осуществляли в печи с нагревателями из хромита лантана с выдержкой при 1500 °С в течение 2 ч. Свойства фильер, полученных прессованием и шликерным литьем, приведены в табл. 3. На рис. 4 показан образец керамической фильеры, предполагаемой для использования в производстве базальтового волокна.

Прочность целевой керамики свидетельствует о хорошей спекаемости плавных по-



Рис. 4. Керамическая фильера из материала на основе титаната алюминия, полученного с применением солнечной энергии

Библиографический список

1. **Гаврилова, Л. Я.** Методы синтеза и исследование перспективных материалов / Л. Я. Гаврилова. — Екатеринбург : УРГУ, 2008. — С. 28–40.
2. **Ворожцов, А. Б.** Синтез мелкодисперсных металлооксидных материалов / А. Б. Ворожцов, А. С. Жуков, Т. Д. Малиновская, В. И. Сачков. — Томск : НТЛ, 2014. — С. 143–160.
3. **Trombe, F.** The production of cold by means of solarradiation / F. Trombe, M. Foex // Solar Energy. — 1957. — Vol. 1, № 1. — P. 51, 52.
4. **Литваковский, А. А.** Плавленные литые огнеупоры / А. А. Литваковский. — М. : Госстройиздат, 1959. — 308 с.
5. **Ганз, С. Н.** Плазма в химической технологии / С. Н. Ганз, А. П. Мельник, В. Н. Пархоменко. — Киев : Техника, 1969. — 176 с.
6. **Tyson, K.** Bond resonance in superconducting rapid cooled alloys: $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+6})_2$, $n = 1$ to 9 detected by novel local atomic enhanced XRD / K. Tyson, J. Kniec, J. V. Acrivos [et al.] // National ACS Meeting, San Diego, CA, March 2012 (poster).
7. **Гуламова, Д. Д.** Полиморфизм диоксидов циркония и гафния / Д. Д. Гуламова // Журнал неорганической химии. — 1991. — Т. 36, № 5. — С. 1127–1130.
8. **Гуламова, Д. Д.** Фазовые соотношения в тройной системе $\text{ZrO}_2\text{--MgO--Gd}_2\text{O}_3$ в зависимости от метода синтеза / Д. Д. Гуламова // Журнал неорганической химии. — 1992. — Т. 37, № 9. — С. 2099–2105.
9. **Рискиев, Т. Т.** Свойства оксидных материалов, синтезированных в солнечной печи / Т. Т. Рискиев, Д. Д. Гуламова // ДАН. — 2014. — № 2. — С. 14–19.
10. **Гуламова, Д. Д.** Использование Большой солнечной печи для термообработки расплавов высокотем-

пературных оксидов / Д. Д. Гуламова // Гелиотехника. — 1996. — № 6. — С. 12–15.

11. Солнечные высокотемпературные печи : сб. ; под ред. А. Баума. — М. : ИЛ, 1960. — 470 с.

12. **Акбаров, Р. Ю.** Характерные особенности энергетических характеристик Большой солнечной печи мощностью 1000 кВт / Р. Ю. Акбаров, М. С. Пайзуллаханов // Гелиотехника. — 2017. — № 3. — С. 17–23.

13. **Шейндлин, А. Е.** Излучательные свойства твердых материалов : справочник / А. Е. Шейндлин. — М. : Энергия, 1974. — 474 с.

14. <http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/simple7.html>.

15. **Азимов, С. А.** Исследование титаната алюминия, полученного в солнечной печи / С. А. Азимов, М. М. Мельник, Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова // Неорганические материалы. — 1981. — Т. 20, № 3. — С. 469–471.

16. **Турдиев, Ж. Ш.** Изучение термостойкости керамических изделий для использования в стекловарении / Ж. Ш. Турдиев // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 157–159.

Turdiev, D. Sh. Study of the heat resistance of ceramic products for use in glassmaking / D. Sh. Turdiev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 132–134.

17. **А. с. 241036 СССР, МКИ⁴ С 04 В 35/10** / С. А. Азимов, Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова ; опубл. 1987.

18. **А. с. 275678 СССР, МКИ⁴ С 04 В 35/10** / Т. Т. Рискиев, Д. Д. Гуламова, М. Х. Саркисова [и др.] ; опубл. 1987. ■

Получено 12.02.18

© Д. Д. Гуламова, Х. Н. Бахронов, С. Х. Бобокулов, Ж. Ш. Турдиев, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

18th EUROPEAN CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS
ECCM18
 European conference on composite materials
 24-28 June 2018
ATHENS, GREECE
 MEGARON ATHENS INTERNATIONAL CONFERENCE CENTER
www.eccm18.org
 ECCM18 — 18-я Европейская конференция по композиционным материалам
 24–28 июня 2018 г.
 г. Афины, Греция

Э. А. М. Шалаби¹ (✉), А. Чурюмов¹, М. Абу Эль-Хаирб², А. Дауд²

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

² Центральный металлургический научно-исследовательский институт, г. Каир, Египет

УДК 620.22-419.8-033.6.017]536.2+620.169.1(470)(53)

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ А359/(SiC + Si₃N₄), ИЗГОТОВЛЕННЫХ ЛИТЬЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Исследованы термические параметры и износ при сухом скольжении гибридных композитов на основе матрицы А359, изготовленных литьем под давлением. Композиты были упрочнены введением 5, 10 и 15 мас. % (SiC + Si₃N₄). Износ композитов А359/(SiC + Si₃N₄) происходил под нагрузкой в диапазоне 20–60 Н при скорости скольжения 2,75 м/с. Обнаружено, что композиты А359/(SiC + Si₃N₄) обладают относительно низкой теплопроводностью и более высокой стойкостью к износу, чем сплав А359. Коэффициенты трения и температура контактной поверхности образцов композита А359/(SiC + Si₃N₄) возрастают по мере увеличения содержания в них (SiC + Si₃N₄). При исследовании изношенных поверхностей обнаружено, что композиты А359/(SiC + Si₃N₄) покрыты оксидами железа, которые играют роль самосмазывающегося слоя. Более высокий показатель износостойкости композитов А359/(SiC + Si₃N₄) позволяет использовать их в автомобильной промышленности.

Ключевые слова: сыпучая упрочняющая добавка, теплопроводность, износ, коэффициент трения.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка прочных легковесных материалов представляет интерес для автомобильной промышленности. Основная цель применения легковесных материалов заключается в снижении потребления топлива и, как следствие, в экономии энергии и снижении выбросов парниковых газов. Для производства таких материалов перспективны композиты с матрицей из металлического алюминия (АММС), поскольку они обладают высокой механической и трибологической прочностью по сравнению с обычными алюминиевыми сплавами. Таким образом, их великолепные свойства используются в аэрокосмической и автомобильной промышленности [1–9]. При сухом трении такие ковкие материалы, как алюминиевые сплавы, обычно демонстрируют значительный износ [10–19]. При производстве АММС в их состав вводят различные упрочняющие добавки для повышения износостойкости и улучшения механических свойств [20–23]. Замечено, что на износостойкость сплавов Al–Si влияют такие производственные факторы, как нагрузка, скорость, смазка, морфология поверхности, микро-

структура и объемная доля кремния [24–28]. Натаражан и др. [19] сообщают о значительном улучшении износостойкости композита А356 / 25 % SiC под действием сухого трения. Известно также о снижении скорости износа сплава Al–Si с добавкой 15–20 мас. % SiC [29]. Большую часть исследований износа композитов АММС проводили с применением железистых сопряженных поверхностей (ferrous counterfaces). Наблюдаются значительные связующие взаимодействия между АММС и железистыми материалами, что видно по образовавшемуся в ходе износа слою на поверхности АММС [6, 8]. Кроме того, характеристики износа композитов в подобных условиях более благоприятны, чем при обжиге или при использовании неупрочненного сплава [30–32]. Для упрочнения композитов АММС широко применяют частицы SiC-керамики, так как они обладают высокой прочностью и сопротивляемостью механическим воздействиям, значительной износостойкостью и коррозионной стойкостью, невысоким ТКЛР, а также низкой стоимостью [33–36].

С другой стороны, Si₃N₄-керамика обладает высокими прочностью и износостойкостью. Кроме того, она имеет низкие плотность и ТКЛР. Из-за отличных механических характеристик эту керамику можно использовать, например, для производства поршней, тормозных роторов и барабанов, а также огнеупоров. Имеется информация [37–39] об использовании сыпучей Si₃N₄-



Э. А. М. Шалаби
E-mail: eshalaby2000@yahoo.com

керамики, ее поведении при смачивании, механических свойствах и микроструктуре. Можно утверждать, что композиты AMMCs / Si₃N₄ могут применяться в самых различных областях.

В настоящее время композиты AMMCs получают твердофазным или жидкофазным способом [40, 41]. Однако благодаря явным преимуществам технологии производства жидкофазным способом большая часть используемых в промышленности композитов AMMCs производится именно по этой технологии. Кроме того, технология жидкого металла менее дорога. С жидким металлом проще работать, чем с порошками. Из жидкого металла можно изготавливать композиты различной формы [42]. При производстве AMMCs широко используется перемешивание [32, 43]. Композиты, изготовленные по технологии перемешивания, обладают более высокой пористостью, чем композиты, изготовленные литьем под давлением [43]. Литье под давлением положительно влияет на время отвердевания, и при прессовании в постоянной форме (permanent mould), и в технологииковки, позволяет повысить износостойкость и улучшить механические свойства композита, а также упрочнить поверхность раздела фаз за счет снижения пористости между сплавом матрицы и упрочняющими добавками, в результате чего получается более надежное механическое сцепление [44].

Авторы настоящей работы вводили разные количества SiC и Si₃N₄ в сплав матрицы A359 в качестве усиления из смеси их частиц и при этом использовали технологию литья под давлением. Исследовано влияние добавок на теплопроводность, износостойкость и стойкость к трению при различных нагрузках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД

Обработка композитов

В качестве сплава матрицы использовали сплав A359 следующего состава, мас. %: Si 9,1, Mg 0,58, остальное — Al. Частицы SiC и Si₃N₄ добавляли в виде упрочняющей смеси к сплаву A359 в количестве 5, 10 и 15 мас. % в соответствии с соотношением 2 : 1. Зерновой состав добавок соответственно 40 и 3 мкм. Сначала композиты были изготовлены по технологии перемешивания, затем — литьем под давлением. Сплав A359 был расплавлен при 750 °С. Для удаления примесей с поверхности расплава был собран верхний слой перед введением упрочняющих добавок. Частота вращения расплава постепенно нарастала по мере увеличения частоты вращения титановой мешалки до 850 об/мин. Это было необходимо для создания завихрения в процессе введения добавок. Перемешивание длилось в течение 1 мин после введения сыпучих веществ, чтобы гарантировать равномерное распределе-

ние добавок в матрице. Далее расплавленные композиты при 680 °С были помещены в предварительно подогретую (200 °С) стальную форму в виде цилиндра с внутренним диаметром 50 мм. Температура штемпеля и пуансона составляла 200 °С, давление 100 МПа. Продолжительность выдержки в ходе прессования расплава 1 мин; затем отвердевшие образцы были извлечены из пресс-формы.

Измерение теплопроводности

Из спрессованных композитов A359 готовили цилиндрические диски диаметром 12,7 и толщиной 2 мм. Температуропроводность образцов в форме дисков была определена на приборе для проведения термического анализа LFA 447 (Netzsch). По каждому типу композита была получена средняя величина от замера четырех образцов. Удельную теплоемкость композитов A359 измеряли на приборе дифференциальной сканирующей калориметрии Setaram Labsys в аргоне в диапазоне 25–300 °С, плотность определяли по закону Архимеда. Теплопроводность композитов оценивали по уравнению

$$\lambda = c_p \rho \alpha,$$

где λ — теплопроводность; c_p — удельная теплоемкость; ρ — плотность; α — температуропроводность.

Измерение износа

Испытания проводили на приборе для испытаний на трение и износ по схеме штифт – диск. При этом штифты из композитов диаметром 8 и высотой 11 мм скользили по вращающемуся стальному диску диаметром 200, толщиной 3 мм и твердостью HRC 62. Для измерения шероховатости Ra использовали прибор Surfptest SJ-201P: Ra контрольных образцов и стального диска до испытания составляла соответственно 1,45 и 0,35 мкм. Радиус дорожки (track radius) поддерживали на постоянном уровне (42 мм), а частота вращения диска составляла 655 об/мин, что обеспечивало постоянную скорость скольжения 2,75 м/с. Приложенные испытательные нагрузки возрастали от 20 до 60 Н, что соответствует уровням нагрузок 0,40 и 1,19 МПа. Испытания скольжения продолжались непрерывно в течение 30 мин. Температура в начале испытаний составляла 20 °С. В течение нескольких минут дорожка была загрязнена темными частицами изнашивания. Температура поверхности штифта и сила трения регистрировались каждые 5 мин. Температура фиксировалась с точностью 0,1 °С, сила трения с точностью 0,1 Н. По предыдущим данным были определены коэффициенты трения. С помощью электронных весов чувствительностью 0,0001 г были оценены потери массы образцов штифтов. Скорость износа

штифта R , мм³/м, была определена по формуле [20]:

$$R = \frac{\Delta W}{d \cdot \rho}$$

где ΔW — потеря массы; d — расстояние скольжения.

После завершения испытания изношенные поверхности штифтов были исследованы на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 LMN (Tescan). Морфологию поверхности и химический состав частиц износа исследовали с применением энергорассеивающего рентгеновского анализатора (EDXA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплопроводность

Зависимость теплопроводности композитов А359/(SiC + Si₃N₄) с разным количеством добавок показана на рис. 1. Обнаружено, что теплопроводность композита А359/(SiC + Si₃N₄) линейно снижается от 158,2 до 130,7 Вт/(м·К) по мере увеличения количества добавки (SiC + Si₃N₄) до 15 %. Такая закономерность объясняется разницей между теплопроводностью частиц (SiC + Si₃N₄) и сплава матрицы А359. Однако следует отметить, что вид сыпучей добавки, ее количество, кажущаяся плотность и

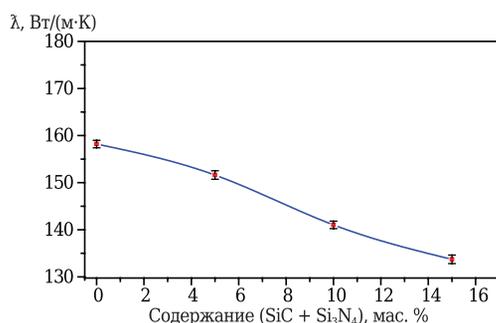


Рис. 1. Влияние количества упрочняющей добавки (SiC + Si₃N₄) на λ композита

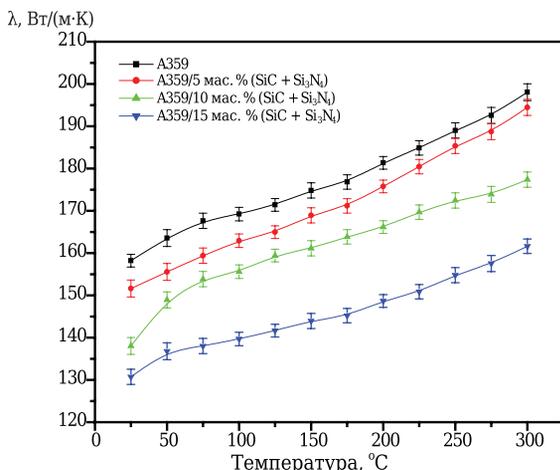


Рис. 2. Зависимость λ композита от температуры

пористость, а также технология обработки являются значительными факторами, влияющими на теплопроводность композитов [24, 45].

Использование технологии литья под давлением играет важную роль в увеличении теплопроводности композитов А359/(SiC + Si₃N₄), гарантируя получение прочных композитов с низкой пористостью и высокой плотностью. Таким образом, плотный контакт между составляющими композита улучшает его теплопроводность. Более того, теплопроводность композита А359 / 5 мас. % (SiC + Si₃N₄) составляет 151,62 Вт/(м·К) при пористости 0,84 %, композита А359 / 15 мас. % (SiC + Si₃N₄) — 130,72 Вт/(м·К) при пористости 1,95 %. Это означает, что снижение теплопроводности композитов А359/(SiC + Si₃N₄) происходит в результате изменения пористости. Таким образом, на теплопроводность композитов А359 сильно влияют количество упрочняющей добавки и пористость.

Изменение теплопроводности композитов А359/(SiC + Si₃N₄) в зависимости от температуры показано на рис. 2. По мере роста температуры теплопроводность постепенно повышается. Однако на величину теплопроводности влияют не только температура, но и вид упрочняющей добавки, а также ее состав: в диапазоне нагрева (25–300 °С) происходит значительное снижение теплопроводности композитов А359/(SiC + Si₃N₄). Для определения теплопроводности различных материалов, включая композиты с матрицей из металла, Максвелл и Ойкен [46] предложили упрощенную форму, предположив идеальную связь между сыпучим материалом и матрицей в полученном композите. В настоящей работе используется уравнение Максвелла – Ойкена для теоретической оценки теплопроводности композитов

$$\lambda = \lambda_m \left(\frac{2 \left(\frac{\lambda_p}{\lambda_m} - 1 \right) V_p + \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + 2}{\left(1 - \frac{\lambda_p}{\lambda_m} \right) V_p + \frac{\lambda_p}{\lambda_m} + 2} \right)$$

где λ — теплопроводность композита; λ_p — теплопроводность сыпучего материала (в данном исследовании она равна 77 и 35 Вт/(м·К) для SiC и Si₃N₄ соответственно); λ_m — теплопроводность сплава А359 (161 Вт/(м·К)); V_p — объемная доля частиц добавки.

Сравнение экспериментальных и теоретических значений теплопроводности композитов А359 с разным содержанием упрочняющей добавки приведено ниже:

Композит.....	А359	С 5 мас. % (SiC + Si ₃ N ₄)	С 10 мас. % (SiC + Si ₃ N ₄)	С 15 мас. % (SiC + Si ₃ N ₄)
Теплопроводность, Вт/(м·К):				
теоретическая...	161,00	152,62	144,53	136,72
экспериментальная.....	158,20	148,62	138,03	130,72

Как видно, экспериментальные результаты почти совпадают с рассчитанными по уравне-

нию Максвелла – Ойкена, что подтверждает прочную связь между керамическим сыпучим материалом и матрицей из сплава А359. Особенно это относится к композитам А359/(SiC + Si₃N₄). Кроме того, это подтверждает присутствие небольших или незначительных повреждений вокруг частиц добавки. Поэтому применение давления при использовании технологии литья под давлением можно считать оправданным. Кроме того, следует учитывать такие важные факторы, как марка сплава матрицы, тип и зерновой состав сыпучей добавки [24, 37–39].

В настоящей работе использованы два типа частиц (SiC и Si₃N₄) с разным зерновым составом. Более мелкие частицы Si₃N₄ предназначены для улучшения механических свойств, а относительно более крупные частицы SiC — для повышения износостойкости. Зерновой состав добавки не только влияет на теплопроводность композитов, но и способствует повышению их износостойкости. Установлено, что добавка с более крупным зерном (как в данном исследовании) будет сцеплена с матрицей в течение более продолжительного времени, чем добавка с более мелким зерном.

Зависимость скорости износа от нагрузки

Влияние нагрузки на скорость износа композитов А359/(SiC + Si₃N₄) показано на рис. 3. Как видно, композиты демонстрируют значительно более высокую износостойкость, чем сплав А359. Матрица из А359 является материалом, подвергаемым максимальной скорости износа при всех примененных нагрузках. Скорость износа снижается при всех нагрузках по мере увеличения количества упрочняющей добавки (SiC + Si₃N₄). При нагрузке 20 Н скорость износа композита А359/(SiC + Si₃N₄) немного ниже, чем у сплава А359, а при нагрузке 60 Н значительно ниже, чем у сплава А359, т. е. разница между показателями скорости износа композитов и матрицы А359 очень заметна.

Кроме того, скорость износа композитов на основе А359 заметно снижается по мере увеличения количества упрочняющей добавки. Возможное объяснение этому заключается в следующем: по мере увеличения содержания добавки растет площадь поверхности между добавкой и стальным диском, причем добавка препятствует непосредственному участию матрицы в процессе износа. Если количество добавки велико, она покрывает всю поверхность образца. Таким образом, площадь контакта имеется только между добавкой и стальным диском. Как следствие, увеличение содержания (SiC + Si₃N₄) в композитах на основе А359 снижает скорость износа. Кроме того, при относительно высоких нагрузках (60 Н) композиты А359/(SiC + Si₃N₄) обнаруживают более низкую скорость износа, чем матрица А359. Это происходит благодаря

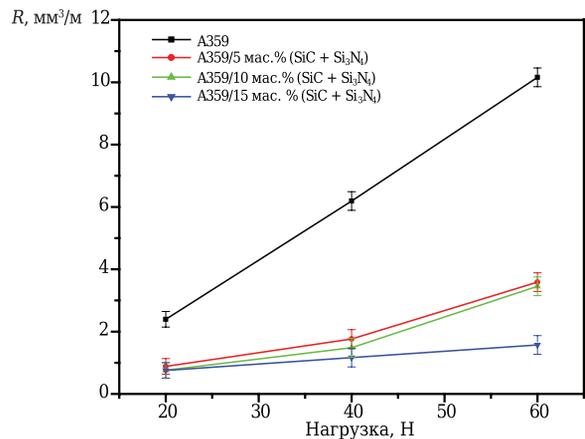


Рис. 3. Влияние нагрузки на скорость износа R композита

огромному превосходству свойств частиц керамического материала (SiC + Si₃N₄): низкому ТКЛР, значительной прочности, отличной твердости и износостойкости [37–39]. Отличные механические свойства керамического материала (SiC + Si₃N₄) и его сопротивляемость износу способствуют снижению скорости износа.

Влияние нагрузки и пути трения на коэффициент трения

Коэффициент трения μ композита А359/(SiC + Si₃N₄) возрастает по мере увеличения нагрузки в диапазоне 20–60 Н (рис. 4). Обычно μ композитов, а также матрицы А359 возрастают при увеличении нагрузки от 20 до 60 Н, причем у композитов А359/(SiC + Si₃N₄) они выше, чем у матрицы из сплава А359 при одинаковой нагрузке. Это объясняется значительным воздействием высокой твердости материала (SiC + Si₃N₄), из-за чего в ходе процесса износа возникают большие по величине силы трения.

На рис. 5 показано изменение коэффициента трения в зависимости от пути трения при нагрузке 60 Н у матрицы из А359 и у композитов А359/(SiC + Si₃N₄). Видно, что величины коэффициентов трения возрастают в ходе движения со скольжением. Напрашивается логическое объяснение: в процессе износа образуются продукты в виде по-

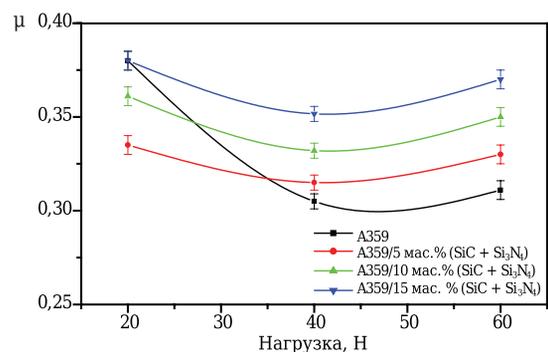


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения μ композитов от нагрузки

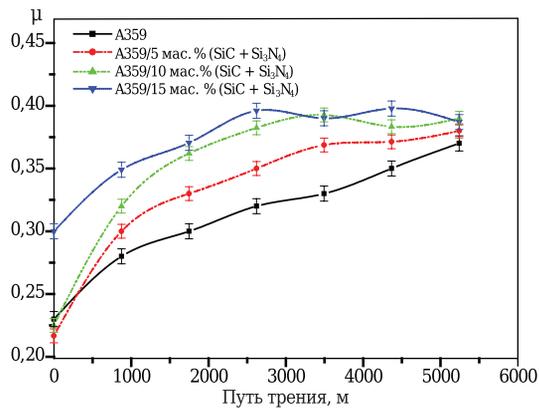


Рис. 5. Зависимость μ композита от пути трения

рошка, которые вступают в соприкосновение с поверхностью трения. Затем увеличивается площадь трения между двумя поверхностями, что приводит к дополнительному трению между продуктами износа и поверхностью контакта. Далее пластическая деформация трения увеличивает количество деформационного упрочнения и, как следствие этого, повышается коэффициент трения. С другой стороны, фазы Si разрушаются и распределяются между композитом и сопряженной поверхностью, что приводит к повышению коэффициента трения по мере увеличения пути трения.

Повышение температуры подслоя композита в зависимости от нагрузки

На рис. 6 показано влияние нагрузки на температуру подслоя композитов A359/(SiC + Si₃N₄) после пути трения 5241 м. Видно, что температура подслоя повышается почти линейно в зависимости от приложенной нагрузки. Композиты A359/(SiC + Si₃N₄) демонстрируют более высокие подслояные температуры, чем матрица из сплава A359. Это объясняется большими по величине силами трения у композита A359/(SiC + Si₃N₄) в процессе износа. Кроме того, чем больше количество SiC в добавке, тем выше поднимается

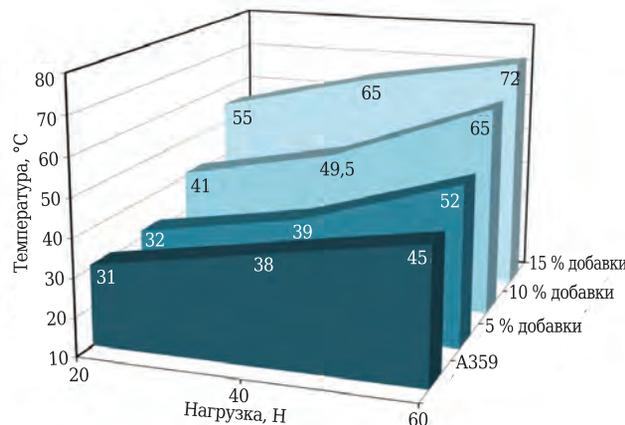


Рис. 6. Влияние нагрузки и количества упрочняющей добавки на температуру композитного штифта

температура подслоя. Из-за увеличения площади контакта и присутствия продуктов износа между поверхностями трения сила трения возрастает и, как следствие, повышается температура поверхности [47].

Морфология изношенной поверхности

На рис. 7 показаны СЭМ-микрофотографии изношенной поверхности матрицы из сплава A359 и композитов A359/(SiC + Si₃N₄), протестированных под нагрузкой 60 Н [48]. Присутствие на поверхности сплава A359 (см. рис. 7, a) желобков, кавитационных выступов в направлении износа указывает на значительную пластичность, особенно при нагрузке 60 Н. У композитов A359/(SiC + Si₃N₄) на изношенных поверхностях наблюдается меньше желобков или выступов, чем у сплава A359. Это особенно заметно на рис. 7, c, d у композитов A359/(SiC + Si₃N₄) с более высоким содержанием уплотняющих добавок. Испытание на износ сопровождается пластической деформацией поверхности штифта (см. рис. 7, b). Этот пластический поток металла на поверхностном слое штифта скрывает частицы (SiC + Si₃N₄) и препятствует его продвижению к сопряженной поверхности до тех пор, пока металлический слой, скрывающий керамический материал, частично не изнашивается. Затем в результате воздействия нагрузки смесь из частиц добавки измельчается в тонкомолотую фракцию и распределяется на поверхности износа.

Измельченные частицы распределяются по поверхности штифта, разбиваются и соединяются, образуя непрерывную пленку из твердого вещества (SiC + Si₃N₄) на изнашиваемой поверхности. В это время из разрушенных частиц (SiC + Si₃N₄) появляется твердый гибридный слой. По мере износа он распространяется на поверхности композитного штифта. Затем пленка из (SiC + Si₃N₄) переходит на сопряженную поверхность. В ходе этого процесса непрерывно подается материал (SiC + Si₃N₄), который действует в качестве твердого слоя между двумя поверхностями трения. То есть композит становится все более износостойким благодаря переносу измельченного сыпучего материала добавки на трущиеся поверхности и образованию из них тонкой пленки. Таким образом, улучшение характеристик износа композита зависит от способности частиц материала (SiC + Si₃N₄) выйти из их «встроенных» позиций в матрице и равномерно распределиться в виде твердой пленки между триболическими (трущимися) поверхностями [20, 47]. Такой адгезионный износ выражен в виде адгезионного «пропахивания» поверхности штифта. Износ A359 в сильной степени зависит от зарождения трещин и их распространения по трущимся поверхностям. Источником зарождения трещин в сплаве Al-Si является поверхность раздела фаз Al/Si.

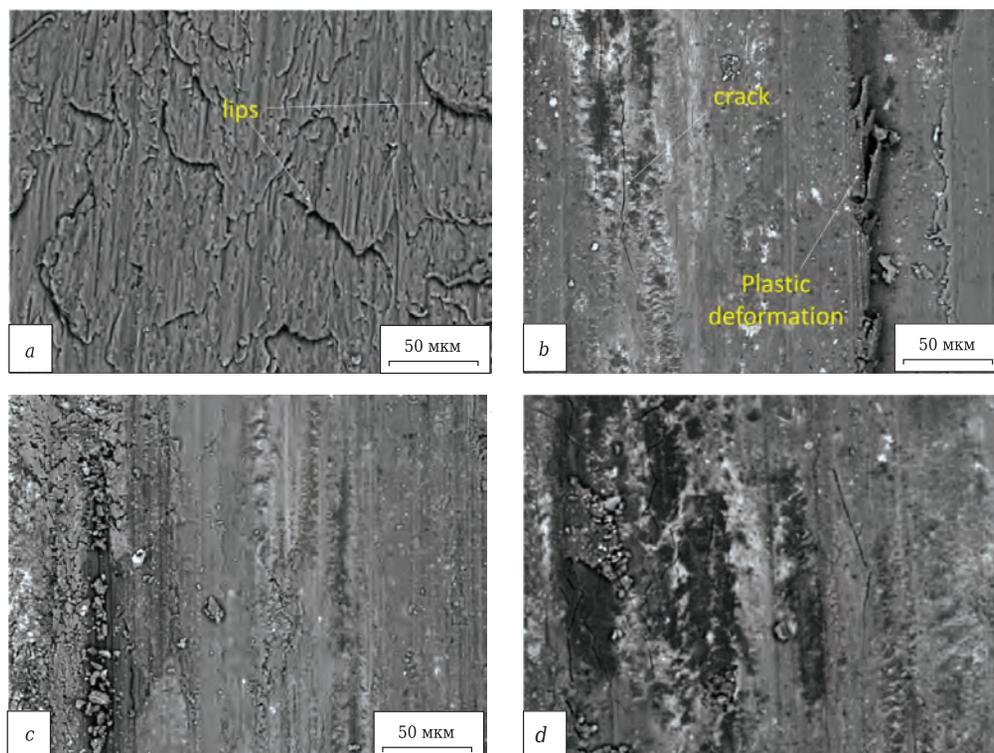


Рис. 7. СЭМ-микрофотографии изношенных поверхностей А359 композитов при нагрузке 60 Н: *a* — сплав из А359; *b* — А359 / 5 мас. % (SiC + Si₃N₄); *c* — А359 / 10 мас. % (SiC + Si₃N₄); *d* — А359 / 15 мас. % (SiC + Si₃N₄)

В начальном периоде процесса износа частицы кремния препятствуют разрушению и защищают поверхность. Затем зарождаются трещины. Они соединяются друг с другом, образуя продукты износа. Твердые частицы кремния разламывают мелкие куски, отделившиеся от матрицы. Дробление частиц кремния происходит, когда нагрузка на частицы Si оказывается выше, чем сопротивление разрушению кремния [48]. Изношенные поверхности композитов А359 / 5 мас. % (SiC + Si₃N₄) можно различить по пластической деформации и коротким трещинам в направлении скольжения. Вероятно, эти трещины возникли под поверхностью износа штифта и распространились к поверхности износа. Это указывает на локализованную пластическую деформацию в подслоной области, прилегающей к поверхностям контакта. Деформация, вызванная сдвигом, приводит к возникновению большого натяжения в изнашиваемом слое штифта. Локализация этого натяжения приводит к зарождению трещины и ее распространению по дорожкам, находящимся под воздействием сдвига. Большая пластическая деформация обычно ускоряет зарождение пустот и их рост в частицах, находящихся в подслоной областях. Эти пустоты затем объединяются и образуют трещину, а продукты износа сплава расслаиваются [49].

На рис. 8 показаны продукты износа композита А359 / 15 мас. % (SiC + Si₃N₄) под нагрузкой 60 Н, имеющие форму тонких пластинок и мелких частиц. Их можно рассматривать как

продукты износа и стального диска, и композитных штифтов. Состав продуктов износа включает главным образом Al, Si, Fe, C, O и Cr (рис. 9). Продукты износа, образовавшиеся при высоких нагрузках, представляют собой механическую смесь из частиц, отделившихся и от образцов, и от сопряженной поверхности. То есть механизмы образования продуктов износа заключаются в расслаивании поверхности и истирании. При наличии Fe можно считать признаком абразивного действия выступающих кончиков частиц (SiC + Si₃N₄) и Si на изнашиваемой стальной сопряженной поверхности. Разрушенные фрагменты керамических частиц смешиваются с рыхлыми продуктами износа и действуют в качестве

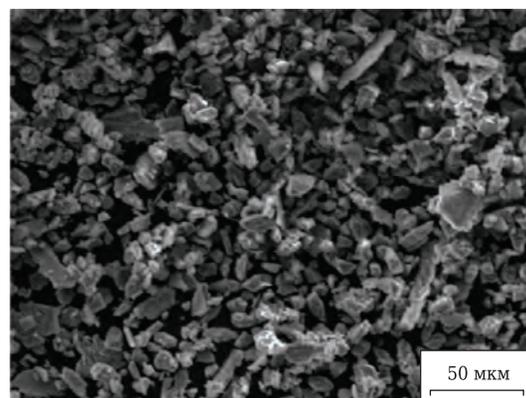


Рис. 8. SEM-микрофотография продуктов износа композита А359 / 15 мас. % (SiC + Si₃N₄), тестированного при нагрузке 60 Н

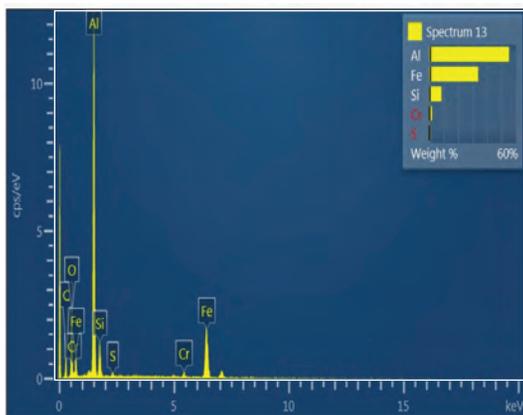


Рис. 9. EDXA-спектр продуктов износа композита А359 / 15 мас. % (SiC + Si₃N₄), тестируемого при нагрузке 60 Н

третьего абразивного фактора, оказывая влияние и на поверхность композита, и на поверхность стали. Оксиды железа, покрывающие изнашиваемые поверхности, действуют в качестве смазки и придают гладкий вид изношенной поверхности, повышая в конечном итоге ее износостойкость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- теплопроводность композитов А359/(SiC + Si₃N₄) линейно снижается по мере увеличения содержания сыпучего материала (SiC + Si₃N₄) в матрице из сплава А359;
- сплав А359, упрочненный частицами (SiC + Si₃N₄), демонстрирует более высокую износостойкость, чем матрица из сплава А359;
- скорость износа А359, упрочненного частицами (SiC + Si₃N₄), снижается по мере увеличения количества добавки;
- коэффициент трения композитов А359/(SiC + Si₃N₄) выше, чем у сплава А359, и возрастает по мере увеличения пути трения;
- температура поверхности контакта повышается у всех протестированных материалов по мере увеличения нагрузки. В композитах из А359/(SiC + Si₃N₄) она увеличивается по мере роста содержания (SiC + Si₃N₄);
- изношенные поверхности композитов из А359/(SiC + Si₃N₄) покрыты оксидами железа, которые действуют как мягкий гладкий слой.

* * *

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую помощь в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСЦУ».

Библиографический список

1. **Daoud, A.** Wear and friction behavior of sand cast brake rotor made of А359-20 vol. % SiC particle composites sliding against automobile friction material / *A. Daoud, M. T. Abou El-Khair* // Tribology Int. — 2010. — Vol. 43. — P. 544–553.

2. **Suresh, S.** Effect of graphite addition on mechanical behavior of Al6061/TiB₂ hybrid composite using acoustic emission / *S. Suresh, N. S. V. Moorthi, S. C. Vettivel* [et al.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2014. — Vol. 612. — P. 16–27.

3. **Kala, H.** A review on mechanical and tribological behaviors of stir cast aluminum matrix composites / *H. Kala, K. K. S. Mer, S. Kumar* // Procedia Mater. Sci. — 2014. — Vol. 6. — P. 1951–1960.

4. **Kaushik, N. C. H.** The effect of wear parameters and heat treatment on two body abrasive wear of Al-SiC-Gr hybrid composites / *N. C. H. Kaushik, R. N. Rao* // Tribology Int. — 2016. — Vol. 96. — P. 184–190.

5. **Wang, G. S.** Microstructural changes of SiC_w/6061Al composite during compression at temperatures below and above the solidus of the matrix alloy / *G. S. Wang, L. Geng* // Mater. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 96. — P. 2–8.

6. **Kok, M.** Abrasive wear of Al₂O₃ particle reinforced 2024 aluminium alloy composites fabricated by vortex method / *M. Kok* // Composites: Part A. — 2006. — Vol. 37. — P. 457–464.

7. **Sarada, B. N.** Hardness and wear characteristics of hybrid aluminium metal matrix composites produced by stir casting technique / *B. N. Sarada, P. L. Srinivasa Murthy, G. Ugrasen* // Mater. Today: Proceedings. — 2015. — Vol. 2. — P. 2878–2885.

8. **Liu, Y.** Effects of sliding velocity and normal load on the tribological behavior of a nanocrystalline Al based composite / *Y. Liu, Z. Han, H. Cong* // Wear. — 2010. — Vol. 268. — P. 976–983.

9. **Suresh, S.** Mechanical behavior and wear prediction of stir cast Al-TiB₂ composites using response surface methodology / *S. Suresh, N. S. V. Moorthi, N. Vettivel, S. C. Selvakumar* // Mater. Des. — 2014. — Vol. 59. — P. 383–396.

10. **Liu, J.** Dry sliding wear behaviour of co-continuous ceramic foam/aluminium alloy interpenetrating composites produced by pressureless infiltration / *J. Liu, J. Binner, R. Higginson* // Wear. — 2012. — Vol. 276/277. — P. 94–104.

11. **Chaudhury, S. K.** Wear and friction behavior of spray formed and stir cast Al-2Mg-11TiO₂ composites / *S. K. Chaudhury, A. K. Singh, C. S. Sivaramakrishnan, S. C. Panigrahi* // Wear. — 2005. — Vol. 258. — P. 759–767.

12. **Wang, Y.** Dry wear behaviour and its relation to microstructure of novel 6092 aluminium alloy-Ni₃Al powder metallurgy composite / *Y. Wang, W. M. Rainforth, H. Jones, M. Lieblich* // Wear. — 2001. — Vol. 251. — P. 1421–1432.

13. **Walker, J. C.** Lubricated sliding wear behaviour of aluminium alloy composites / *J. C. Walker, W. M. Rainforth, H. Jones* // Wear. — 2005. — Vol. 259. — P. 577–589.

14. **Daoud, A.** Wear performance of 2014 Al alloy reinforced with continuous carbon fibers manufactured by gas pressure infiltration / *A. Daoud* // Mater. Lett. — 2004. — Vol. 58. — P. 3206–3013.

15. **Lekatou, A.** Aluminium reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and aluminide particles (in-situ): Microstructure, wear and corrosion behavior / *A. Lekatou, A. E. Karantzalis, A. Evangelou* [et al.] // Mater. Des. — 2015. — Vol. 65. — P. 1121–1135.

16. **Mazahery, A.** Influence of the hard coated B₄C particulates on wear resistance of Al-Cu alloys / *A. Mazahery, M. O. Shabani* // Composites: Part B. — 2012. — Vol. 43. — P. 1302–1308.

17. **Ravindran, P.** Tribological behavior of powder metallurgy-processed aluminium hybrid composites with the addition of graphite solid lubricant / *P. Ravindran, K. Manisekar, R. Narayanasamy, P. Narayanasamy* // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — P. 1169–1182.

18. **Gorshenkov, M. V.** Dry sliding friction of Al-based composites reinforced with various boron-containing particles

- / M. V. Gorshenkov, S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev [et al.] // J. Alloys Compd. — 2012. — Vol. 536. — S126–S129.
19. **Natarajan, N.** Wear behaviour of A356/25SiC_p aluminium matrix composites sliding against automobile friction material / N. Natarajan, S. Vijayarangan, I. Rajendran // Wear. — 2006. — Vol. 261. — P. 812–822.
20. **Daoud, A.** Wear and friction behavior of near eutectic Al–Si + ZrO₂ or WC particle composites / A. Daoud, M. T. Abou El-Khair, P. Rohatgi // Compos. Sci. Technol. — 2004. — Vol. 64. — P. 1029–1040.
21. **Ramesh, C. S.** Slurry erosive wear behavior of Ni–P coated Si₃N₄ reinforced Al6061 composites / C. S. Ramesh, R. Keshavamurthy // Mater. Des. — 2011. — Vol. 32. — P. 1833–1843.
22. **Sharma, P.** Production and some properties of Si₃N₄ reinforced aluminium alloy composites / P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja // J. Asian Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 3. — P. 352–359.
23. **Kim, Y. S.** Sliding wear behavior of Al/SiC composites fabricated by thermal spray process against different counterparts / Y. S. Kim, K. T. Kim, S. J. Kim // Key Eng. Mater. — 2007. — Vol. 353–358. — P. 844–847.
24. **Mizuuchi, K.** Processing and thermal properties of Al/AlN composites in continuous solid-liquid co-existent state by spark plasma sintering / K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari [et al.] // Compos. : Part B. — 2012. — Vol. 43. — P. 1557–1563.
25. **Kim, Y. S.** Wear behavior of SiC_p reinforced metal matrix composites fabricated by thermal spray process / Y. S. Kim, K. T. Kim // Key Eng. Mater. — 2006. — Vol. 326–328. — P. 1845–1848.
26. **Ghazali, M. J.** The wear of wrought aluminium alloys under dry sliding conditions / M. J. Ghazali, W. M. Rainforth, H. Jones // Tribology Int. — 2007. — Vol. 40. — P. 160–169.
27. **Tangen, I. L.** Preparation and characterisation of aluminium nitride-silicon carbide composites / I. L. Tangen, Y. Yu, T. Grande [et al.] // Ceram. Int. — 2004. — Vol. 30. — P. 931–938.
28. **Kumar, N. M.** High temperature investigation on EDM process of Al 2618 alloy reinforced with Si₃N₄, AlN and ZrB₂ in-situ composites / N. M. Kumar, S. S. Kumaran, L. A. Kumaraswamidhas // J. Alloys Compd. — 2016. — Vol. 663. — P. 755–768.
29. **Pramila Bai, B. N.** Dry sliding wear of A356–Al–SiC_p composites / B. N. Pramila Bai, B. S. Ramasesh, M. K. Surappa // Wear. — 1992. — Vol. 157. — P. 295–304.
30. **Chaudhury, S.** A new spray forming technique for the preparation of aluminium rutile (TiO₂) ex situ particle composite / S. Chaudhury, C. Sivaramakrishnan, S. Panigrahi // J. Mater. Proc. Technol. — 2004. — Vol. 145. — P. 385–390.
31. **Abou El-Khair, M. T.** Microstructure characterization and tensile properties of squeeze-cast AlSiMg alloys / M. T. Abou El-Khair // Mater. Lett. — 2005. — Vol. 59. — P. 894–900.
32. **Gurcan, A. B.** Wear behaviour of AA6061 aluminium alloy and its composites / A. B. Gurcan, T. N. Baker // Wear. — 1995. — Vol. 188. — P. 185–191.
33. **Sharma, S. K.** Erosion behavior of SiC–WC composites / S. K. Sharma, B. V. M. Kumar, K. Y. Lim [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 6829–6839.
34. **Zhao-hui, W.** SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic method / W. Zhao-hui, W. Xu-dong, Z. Yu-xin, D. Wen-bo // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2010. — Vol. 20. — P. 1029–1032.
35. **Shaga, A. P. Shen.** Lamellar-interpenetrated Al–Si–Mg/SiC composites fabricated by freeze casting and pressureless infiltration / A. P. Shen Shaga, Ch. Sun, Q. Jiang // Mater. Sci. Eng. A. — 2015. — Vol. 630. — P. 78–84.
36. **Miclee, L.** Tribological behaviour and wear resistance of a SiC–MoSi₂ composite dry sliding against Al₂O₃ / L. Miclee, G. Palombarini, S. Guicciardi, L. Silvestroni // Wear. — 2010. — Vol. 269. — P. 368–375.
37. **Mathan Kumar, N.** An investigation of mechanical properties and material removal rate, tool wear rate in EDM machining process of Al2618 alloy reinforced with Si₃N₄, AlN and ZrB₂ composites / N. Mathan Kumar, S. Senthil Kumaran, L. A. Kumaraswamidhas // J. Alloys Compd. — 2015. — Vol. 650. — P. 318–327.
38. **Ramesh, C. S.** Abrasive wear behavior of Ni–P coated Si₃N₄ reinforced Al6061 composites / C. S. Ramesh, R. Keshavamurthy, S. Pramod, P. G. Koppad // J. Mater. Process. Technol. — 2011. — Vol. 211. — P. 1423–1431.
39. **Zi-yang, X.** Effect of volume fraction on microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/Al composites / X. Zi-yang, C. Guo-qin, W. Gao-hui [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2011. — Vol. 21. — P. s285–s289.
40. **Michael Rajan, H. B.** Synthesis and characterization of in situ formed titanium diboride particulate reinforced AA7075 aluminum alloy cast composites / H. B. Michael Rajan, S. Ramabalan, I. Dinaharan, S. J. Vijay // Mater. Des. — 2013. — Vol. 44. — P. 438–445.
41. **Kaczmar, J. W.** The production and application of metal matrix composite materials / J. W. Kaczmar, K. Pietrzak, W. Wlosinski // J. Mater. Process. Technol. — 2000. — Vol. 106. — P. 58–67.
42. **Schwartz, M. M.** Composite materials. Volume II: processing, fabrication and applications / M. M. Schwartz. — ASM International, 1997.
43. **Abou El-Khair, M. T.** Effect of casting technology on the wear behaviour of A356 Al–Al₂O₃ or ZrO₂ composites / M. T. Abou El-Khair, A. Daoud, A. N. Abdel Azim // 4th Arab Cast Conference. — 2002.
44. **Daoud, A.** Microstructure and wear behavior of squeeze cast 7075 Al–Al₂O₃ particle composites / A. Daoud, M. T. Abou El-Khair, A. N. Abdel Azim // 14th International Offshore and Polar Engineering Conference. — 2004.
45. **Mizuuchi, K.** Thermal properties of diamond particle dispersed aluminum matrix composites fabricated in continuous solid-liquid co-existent state by SPS / K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari [et al.] // J. Jpn. Soc. Powder Metall. — 2009. — Vol. 56. — P. 438–443.
46. **Eucken, A.** Heat transfer in ceramic refractory materials: calculation from thermal conductivities of constituents / A. Eucken // Fortsch. Gebiete Ingenieurw. B. 3. Forschungsheft, 16. — 1932. — P. 353–360.
47. **Maiyajima, T.** Effects of reinforcements on sliding wear behavior of aluminum matrix composites / T. Maiyajima, Y. Iwai // Wear. — 2003. — Vol. 255. — P. 606–616.
48. **Zhang, H.** Tensile behavior and dynamic failure of aluminum 6092/B₄C composites / H. Zhang, M. W. Chen, K. T. Ramesh [et al.] // Mater. Sci. Engineer. A. — 2006. — Vol. 433. — P. 70–82.
49. **Cavaliere, P.** Effect of heat treatments on mechanical properties and damage evolution of thixoformed aluminium alloys / P. Cavaliere, E. Cerri, P. Leo // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 55. — P. 35–42. ■

Получено 26.12.17

© Э. А. М. Шалаби, А. Чурюмов,
М. Абу Эль-Хаирб, А. Дауд, 2018 г.

Пер. — С. Н. Клявлина

(ОАО «Комбинат «Магнетит»), 2018 г.

К. т. н. **М. А. Марков** (✉), **А. Д. Быкова**, к. х. н. **А. В. Красиков**,
к. т. н. **Б. В. Фармаковский**, к. т. н. **Д. А. Герашенков**

НИИЦ «Курчатовский институт» —
Центральный научно-исследовательский институт конструкционных
материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

УДК 621.7.029

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ АЛЮМИНИЯ

Приведены результаты экспериментальных исследований в области формирования керамических алюмооксидных покрытий методом микродугового оксидирования алюминия. Исследования выполнены в научном нанотехнологическом центре НИИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей».

Ключевые слова: микродуговое оксидирование (МДО), защитные покрытия, поверхностная обработка, упрочнение металлов, оксидная пленка, холодное газодинамическое напыление (ХГДН), износостойкий материал.

ВВЕДЕНИЕ

Технический прогресс в современном мире обуславливает необходимость существенного улучшения физико-механических свойств функциональных материалов для эффективного расширения области их применения. Наиболее сложные проблемы возникают при упрочнении поверхностей алюминиевых и стальных деталей, работающих в ответственных узлах механизмов морской и авиационной техники. Во многих случаях именно свойства поверхности определяют область использования изделия в целом, его устойчивость к механическому или химическому воздействию.

В научном нанотехнологическом центре НИИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» сосредоточено современное технологическое оборудование, позволяющее разрабатывать уникальные защитные покрытия функционального назначения. В последние годы специалистами наноцентра проведены исследования микродугового оксидирования (МДО) алюминия, что позволило синтезировать новые перспективные керамические алюмооксидные покрытия на алюминиевых и стальных деталях, стойких к коррозии и износу. Формирование защитных керамических алюмооксидных покрытий на металле является эконо-

мически выгодной альтернативой монолитной керамике. Существующие технологические процессы изготовления керамики основаны на горячем прессовании смеси керамических порошков для получения монолитного изделия, однако этот процесс с учетом стоимости исходных материалов является дорогостоящим, особенно при изготовлении крупногабаритных изделий сложной формы.

В настоящей статье приводятся результаты комплексных исследований получения керамических алюмооксидных покрытий методом МДО алюминия.

ПРИНЦИП ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МДО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Принципиально новым шагом на пути создания покрытий на алюминиевых сплавах с высокими физико-механическими характеристиками стал переход от традиционного анодирования к получению оксидно-керамических покрытий в условиях искрового разряда [1, 2]. Способ МДО, фигурирующий в научной литературе как «микроразрядный синтез», «анодно-искровой электролиз», «ANOF-process» (anodische Oxidation unter Funkenentladung), «MAO» (mikro-arcoxidation), является на сегодняшний день перспективным и прогрессивным способом упрочняющей обработки изделий из вентильных сплавов [3, 4]. МДО алюминия сочетает особенности электрохимических и микроразрядных процессов в электролитах,



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

являясь, по сути, более совершенной модификацией процесса анодирования [5–7]. В отличие от анодирования при МДО на поверхности алюминиевой детали образуются керамические композиционные оксидные слои, обладающие разнообразными фазовым составом, структурой и свойствами [8–18] (см. таблицу). Видно, что МДО-покрытия имеют на порядок более высокие твердость и коррозионную стойкость, чем анодированные.

Сущность МДО заключается в пропускании анодного тока большой плотности через границу раздела алюминий (вентильный металл) – электролит. На границе раздела фаз появляется напряженность, которая существенно выше ее диэлектрической плотности. Результатом становится возникновение на поверхности электрода микроплазменных разрядов с температурой от нескольких сотен до нескольких тысяч градусов Цельсия. Напряженность электрического поля в сочетании с высокой температурой разрядов способствует формированию высокотемпературных модификаций Al_2O_3 и возникновению неравновесных условий, в результате чего в процесс оксидирования вовлекаются компоненты из электролита [19–22]. Под дополнительным действием электрофоретической составляющей происходит легирование оксидного покрытия, а также формируются сложные смеси оксидов. Таким образом, в зависимости от режима МДО и выбора электролита можно получать керамические композиционные алюмооксидные покрытия заданного химического состава.

Для разработки оптимального технологического режима МДО алюминия и его сплавов в наноцентре НИЦ «Курчатовский институт» — «ЦНИИ КМ «Прометей» совместно со специалистами СП «Инжиниринг» введена в эксплуатацию уникальная установка ИПТ-1000, которая не имеет аналогов в России (рис. 1). Установка включает источник питания с блоком управления и гальваническую ванну. Электрическая часть установки состоит из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет последовательно регулировать в ванне ток силой до 100 А с погрешностью $\pm 0,3$ А и напряжение от 0 до 1000 В. Регулировка напряжения и силы тока



Рис. 1. Установка ИПТ-1000 для МДО

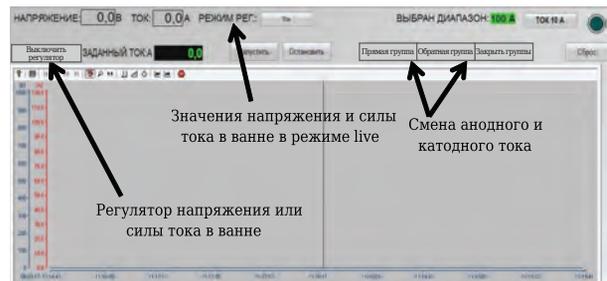


Рис. 2. Окно запуска МДО-процесса в программно-аппаратном комплексе под управлением Simatic WinCC Explorer

реализуется в программно-аппаратном комплексе под управлением Simatic WinCC Explorer (рис. 2). Система обработки данных позволяет отслеживать зависимости изменения напряжения и силы тока от продолжительности процесса МДО. Электролитическая ванна (рис. 3) вместимостью 150 л снабжена системой охлаждения. Перемешивание электролита осуществляется механически с помощью лопастной мешалки с приводом от электродвигателя. Деталь для МДО крепится к изолированной подвеске резьбовым соединением.

Программно-аппаратный комплекс под управлением Simatic WinCC Explorer был существенно модернизирован специалистами наноцентра и СП «Инжиниринг», что позволило проводить МДО алюминия и других вентильных металлов не только при постоянном токе, но и в импульсном анодно-катодном режиме с частотой импульсов от 500 мс. МДО на импульсном токе открывает новые

Сравнение традиционного анодирования и МДО алюминия

Показатели	Анодирование	МДО
Характеристика электролита	Сильно концентрированный раствор серной кислоты	Слабощелочной или слабокислый, без тяжелых металлов
Воздействие электролита на деталь	Оказывает сильное растворяющее воздействие	Не оказывает сильного растворяющего воздействия
Скорость формирования покрытия, мкм/мин	До 0,5	До 1,5
Скорость коррозии, мм/год	$\geq 0,015$	$\leq 0,008$
Толщина покрытия, мкм	До 50	До 150 мкм
Микротвердость, ГПа	До 5	> 10

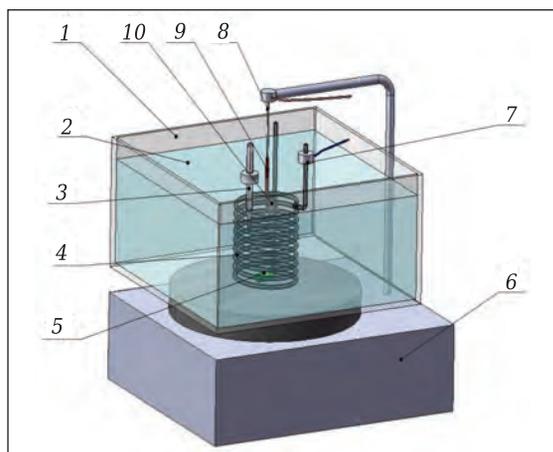


Рис. 3. Основные узлы установки МДО: 1 — ванна; 2 — электролит; 3 — термометр; 4 — змеевик; 5 — магнит; 6 — магнитная мешалка; 7 — отрицательный полюс источника постоянного тока; 8 — токопровод; 9 — термоусадочная изоляционная труба; 10 — образец

возможности в области исследований синтеза керамических покрытий, обладающих повышенной трещиностойкостью [23–25].

ВЫБОР ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ МДО АЛЮМИНИЯ

При выборе состава электролита следует учитывать, что для промышленных условий МДО алюминия должны соблюдаться следующие требования [26]:

- электролит должен обеспечивать возможность получения на деталях покрытий с высокими физико-химическими характеристиками, такими как износостойкость, коррозионная стойкость;
- процесс формирования покрытия должен быть оперативно управляемым и максимально производительным;
- электролит должен быть простым по составу, надежным в эксплуатации и экологически безопасным;
- способы контроля состава, в том числе при необходимости корректировки электролита, должны быть простыми и доступными.

Для микродуговой обработки деталей из алюминиевых сплавов или покрытых алюминием могут использоваться самые разнообразные кислотные, солевые и щелочные электролиты [27]. Наиболее распространенным электролитом для МДО алюминия является комбинированный силикатно-щелочной электролит типа $\text{KOH}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$. В этом составе KOH является активатором, который влияет на растравливающую способность, что позволяет формировать упрочненный слой внутри оксидируемой поверхности относительно номинального размера детали; это приводит к существенному увеличению адгезионной прочности покрытий. Жидкое стек-

ло Na_2SiO_3 выступает как пассиватор и, адсорбируясь, создает на металле пленку с высоким электросопротивлением. Благодаря этому при анодной поляризации становится возможным появление искровых разрядов, приводящих к синтезу высокотемпературных модификаций Al_2O_3 . В силикатно-щелочном электролите на поверхности алюминиевой основы формируются сложные по фазовому составу композиционные покрытия, в которых $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) выступает как упрочняющая фаза.

Авторы настоящей статьи провели экспериментальные исследования МДО алюминия технической чистоты марки А5 (содержание Al не менее 99,5 %) в силикатно-щелочном электролите состава NaOH (2 г/л) + Na_2SiO_3 (9 г/л). Определены зависимости физико-механических свойств покрытий от продолжительности процесса и плотности тока на материале, что позволило определить оптимальный технологический режим МДО алюминия. Установлено, что оптимальным режимом является выдержка материала в электролите в течение 1,5 ч при заданной плотности тока 10 А/дм². В результате формируется износ- и коррозионно-стойкое покрытие, имеющее толщину в диапазоне 80–100 мкм и микротвердость 10 ГПа.

Фазовый состав покрытия представляет собой тугоплавкую и термически стойкую фазу муллита сложного стехиометрического состава $\text{Al}_{4,64}\text{Si}_{1,36}\text{O}_{9,68}$ с небольшим количеством корунда. На рис. 4 показан фрагмент структуры среза покрытия на глубину порядка 80 мкм. Установлено, что содержание SiO_3^{2-} -ионов в электролите и выделение ионов H^+ на аноде приводят к образованию неустойчивой метакремниевой кислоты на границе раздела алюминий – электролит с последующим ее разложением на фазу SiO_2 . Эта фаза электрофоретически осаждается в виде тонкой пленки на поверхности покрытия и взаимодействует с Al_2O_3 в микроплазменных каналах, что приводит к образованию муллита. Часто образующуюся пленку SiO_2 трактуют в научной литературе как рыхлый хрупкий технологический слой, требующий зашлифовки для обеспечения прочностных свойств покрытия [28]. Результаты исследования авторов показывают, что к недостаткам МДО алюминия по оптимальному технологическому режиму в силикатно-щелочном электролите следует отнести высокую пористость синтезируемых покрытий (до 20 об. %) с образованием внутренних эллиптических пор размерами до 60 мкм, имеющих сложную геометрию.

В качестве пассиватора вместо силикатов в электролитах для МДО алюминия могут выступать соли некоторых кислот, например бораты, цитраты, тартраты, иногда сукцинаты и ацетаты [29]. Боратный электролит является наиболее предпочтительным ввиду высокой стабильности (стойкости к окислению на аноде). Процесс МДО

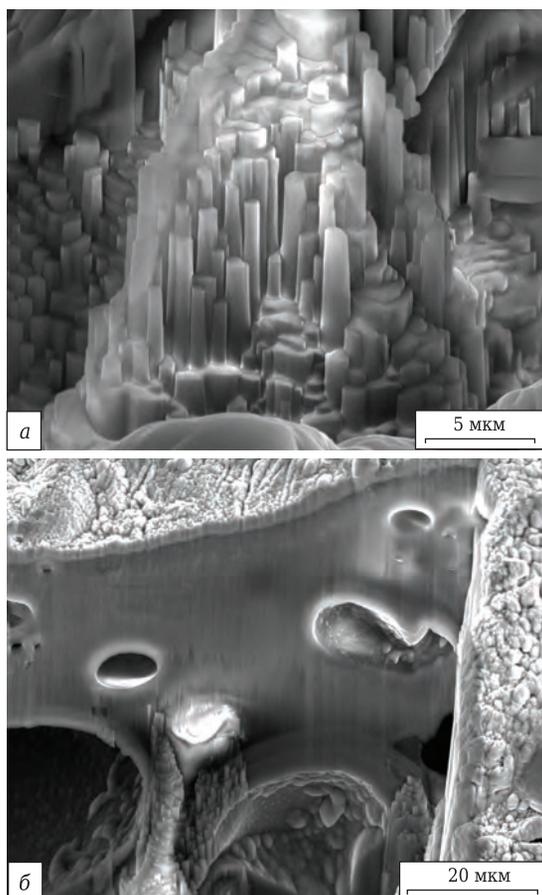


Рис. 4. Игольчатая структура муллита (а), фрагмент МДО-покрытия (б)

в боратных электролитах на сегодняшний день мало исследован, так как силикатно-щелочные электролиты дешевле и экологически безопасны. Однако при замене силиката на борат исключается возможность образования побочных фаз в оксидной пленке в процессе МДО, приводящих к улучшению функциональных свойств покрытия, таких как твердость и износостойкость. Из экономических соображений авторами предложено готовить боратный электролит смещением борной кислоты и щелочи.

Были проведены исследования МДО алюминия в боратном электролите состава H_3BO_3 (25 г/л) + KOH (5 г/л). Определено влияние плотности тока на образование оксидного слоя. Показано, что при малой плотности тока в покрытии образуются продольные поры; при больших плотностях тока процесс МДО сопровождается трещинообразованием. Выбран оптимальный режим МДО алюминия на постоянном токе — 5 A/дм^2 [30]. Установлены общие характеристики процесса МДО в боратном электролите. Анодирование алюминия продолжается в течение 5–7 мин и сопровождается быстрым ростом напряжения в ванне до образования первых искровых разрядов. Стабильный процесс МДО наблюдается при напряжении порядка 400 В (рис. 5). Формирование толщины ок-



Рис. 5. Микроплазменные разряды на поверхности алюминиевой детали (МДО)

сидной пленки приводит к повышению сопротивления покрытия и, как следствие, к постепенному росту напряжения в диапазоне 500–520 В (рис. 6).

МДО в боратном электролите формирует на поверхности алюминия покрытие, которое содержит фазы $\theta-Al_2O_3$ и $\alpha-Al_2O_3$. Фаза $\theta-Al_2O_3$ (плотность $3,61 \text{ г/см}^3$) имеет аналогичные физико-химические характеристики с $\gamma-Al_2O_3$ (плотность $3,68 \text{ г/см}^3$) и значительно уступает корунду по механическим свойствам, что приводит к снижению твердости и является нежелательным с точки зрения получения износостойкого покрытия. С увеличением продолжительности МДО происходит переход $\theta-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$. Содержание корунда достигает 80 % при продолжительности действия дуговых разрядов 2–2,5 ч (рис. 7).

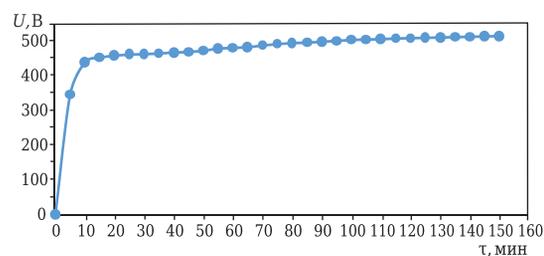


Рис. 6. Изменение напряжения U в электролитической ванне в зависимости от продолжительности τ МДО

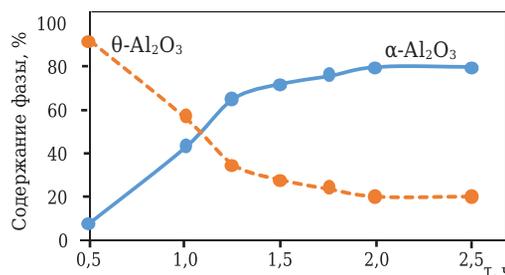


Рис. 7. Изменение фазового состава от продолжительности τ МДО алюминия в боратном электролите. Плотность тока 5 A/дм^2

Структура МДО-покрытия на алюминии в боратном электролите имеет классический вид «апельсиновой корки» (рис. 8). Видно, что Al_2O_3 синтезируется в виде округлых «кратеров» в зонах плазменных каналов (разрядов). В процессе синтеза происходят рост и наслаивание «кратеров» друг на друга, а плазменные каналы заполняются оксидным слоем, устранивая поры. Установлено, что обработка алюминия в боратном электролите в течение 2,5 ч при плотности тока 5 А/дм² приводит к образованию керамического алюмооксидного покрытия пористостью не более 10 об. % и толщиной порядка 50–60 мкм (рис. 9).

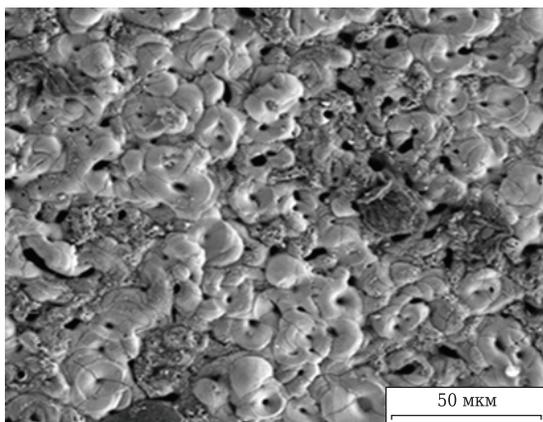


Рис. 8. Поверхность керамического МДО-покрытия



Рис. 9. Алюминиевый пуансон для отливки пластика с МДО-покрытием, полученным в боратном электролите

АЛЮМООКСИДНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛЬНЫХ ДЕТАЛЯХ

Получение положительных результатов при синтезе эффективных МДО-покрытий на алюминиевых деталях показало возможность проведения МДО на стальных деталях за счет формирования на их поверхности алюминиевого покрытия.

В настоящее время существуют разные способы алитирования стали, применяемые в промышленности [31], такие как диффузионное насыщение поверхности изделий алюминием,

газопламенное и плазменное напыление металла, плакирование, испарение алюминия в вакууме. Самым распространенным методом является горячее алюминирование, которое проводят в ваннах с расплавленным металлом. Стальной образец нагревают в печи с окислительной средой до 450 °С для удаления остатков смазочных масел и создания на поверхности изделия тонкой пленки оксидов железа. Затем образец поступает в печь с восстановительной средой, в которой при 730–800 °С оксиды железа восстанавливаются. После охлаждения в печи образец погружают в ванну с алюминиевым расплавом и охлаждают на воздухе.

Для реализации многоступенчатой технологии алитирования с последующим МДО напыленного алюминия весьма перспективен также метод газотермического напыления, который разработан и освоен специалистами компании «ВИАСМ» во главе с В. И. Кубанцевым [32]. Сущность метода заключается в обработке стальных деталей в роторах, наполненных одно- или многокомпонентными порошками (алюминия, цинка, хрома и др.), переменным электромагнитным полем. При различной интенсивности химикотермической обработки на поверхности стальных деталей образуется прочное равномерное покрытие алюминия толщиной порядка 30 мкм. После нанесения алюминиевого подслоя можно наносить покрытия с использованием МДО.

Авторами настоящей статьи предложен и экспериментально подтвержден оптимальный подход к созданию новых керамических покрытий на основе Al_2O_3 , в соответствии с которым сверхзвуковым холодным газодинамическим напылением (ХГДН) сначала на поверхности стальной детали формируется алюминиевое покрытие заданной толщины, содержащее упрочняющие керамические наночастицы Al_2O_3 . Затем покрытие подвергается микродуговому оксидированию в боратном электролите, в результате чего образуется износостойкое керамическое покрытие, которое характеризуется постепенным изменением твердости по толщине.

Основой разработки является существенный научно-технический задел в области исследования ХГДН [33–38]. Специалистами нанопроцесса в течение последних лет разработаны практические рекомендации по использованию метода ХГДН для получения функциональных покрытий в условиях производства. На примере алюминиевого порошка марки АСД-1 оптимизированы температурно-скоростные параметры процесса, обеспечивающие высокие адгезию и твердость покрытия при максимальной производительности и высоком коэффициенте использования порошка [39]. В качестве металлической основы для синтеза керамического покрытия были использованы пластины, изготовленные из конструкционной углеродистой стали мар-

ки Ст45. Упрочненный алитированный слой на стальной основе был сформирован за счет напыления порошка алюминия, армированного наноразмерными частицами корунда (рис. 10).

Установлено, что в процессе напыления агломераты нанокорунда, «не закрепленные» в алюминиевой матрице, ликвидировать образующиеся поры, снижая пористость покрытия до 3 об. %. На рис. 11 показана схема упаковки частиц алюминия в поперечном сечении после ХГДН смеси порошков с армированием нанокорундом и без армирования. Покрытие, полученное комбинацией ХГДН с МДО, можно условно разделить на три слоя: основной слой, обладающий высокой твердостью, плотностью и износостойкостью; слой ХГДН, упрочненный нанокорундом; металлическая основа. На рис. 12 показан снимок функционально-градиентного керамического покрытия в поперечном сечении. Основные характеристики синтезированного износостойкого покрытия приведены ниже:

Общая толщина покрытия, мкм.....	80
Толщина МДО-покрытия, мкм.....	50
Микротвердость МДО-слоя, ГПа.....	20
Адгезия к подложке, МПа.....	60
Скорость коррозии, мм/год.....	0,007

Трибологические испытания показывают, что при контактном взаимодействии (трении) происходит износ стального контртела, в результате образуется намол стального порошка на кольце с покрытием. При трибологических испытаниях использовали традиционный режим нагрузки, частоты вращения и пути трения, применяемые для оценки износа твердых сплавов в паре трения со сталью. Следовательно, сделан вывод о высокой износостойкости покрытия. Специалисты наноцентра совместно с Институтом проблем машиноведения РАН разработан экспериментальный подход к экспресс-оценке изношенного объема керамики. Метод заключается в определении изношенного микрообъема керамики при непродолжительном трении по изменению параметра шероховатости R_t [40, 41]. Установлено, что износостойкость синтезированных керамических покрытий на стали сопоставима с износостойкостью монокристаллических алюмооксидных керамических материалов [41].

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МДО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ

На сегодняшний день наноцентр ведет творческое сотрудничество с ведущими промышленными предприятиями России. На рис. 13 показаны детали с разработанными керамическими МДО-покрытиями, нашедшими практическое применение в промышленности. Анализ исследований микродугового оксидирования

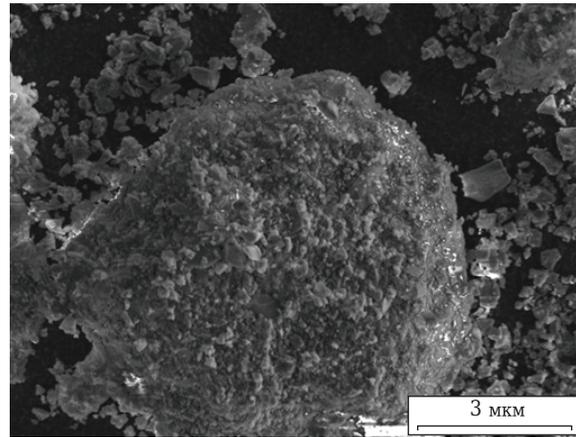


Рис. 10. Частица порошка алюминия, армированная нанокорундом

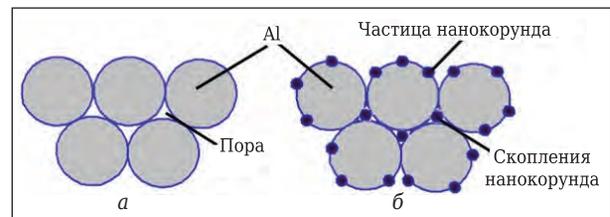


Рис. 11. Схема заполнения пор нанокорундом: а — напыление без армирования; б — напыление с армированием

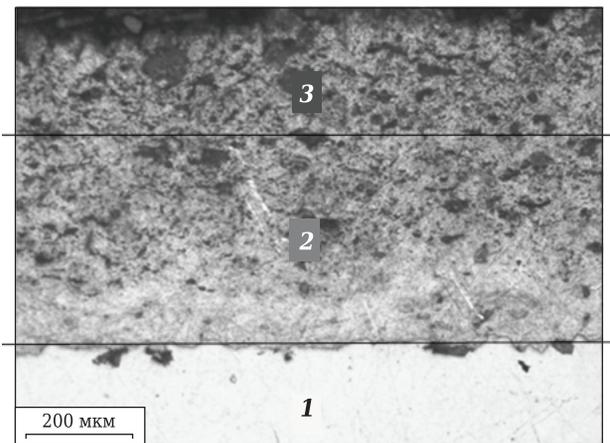


Рис. 12. Функционально-градиентное керамическое покрытие: 1 — стальная подложка; 2 — переходное ХГДН-МДО-покрытие; 3 — МДО-покрытие

алюминия позволяет выделить реальные перспективы использования разработанных покрытий:

- повышение износо- и коррозионно-стойкости алюминиевых деталей погружных насосов, алюминиевых деталей поршней и цилиндров двигателей;



Рис. 13. Детали с разработанными МДО-покрытиями: а — направляющие системных блоков авиационной техники без покрытия (слева) и с МДО-покрытием (справа); б — детали подвижных механизмов морской и авиационной техники с МДО-покрытием; в — МДО на крупногабаритной плите пресс-формы с площадью поверхности 40 дм²

- защитно-декоративное покрытие алюминиевой посуды;
- защита алюминиевых микросхем, радиаторов и тиристоров;
- защита от истирания алюминиевых модулей кабелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показаны реальные преимущества МДО алюминия по сравнению с анодированием.
2. Приведены экспериментальные данные по получению в наноцентре НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» износостойких и коррозионно-стойких МДО-покрытий на алюминии в различных электролитах.
3. Описан разработанный способ формирования износостойких и коррозионно-стойких керамических наноструктурированных покрытий на

стали с комплексным использованием методов МДО и сверхзвукового гетерофазного переноса. Синтезированные покрытия являются выгодной экономичной альтернативой конструкционным алюмооксидным керамическим материалам.

4. Показаны возможности практического использования алюминиевых деталей с МДО-покрытиями.

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

Библиографический список

1. **Хенли, В. Ф.** Анодное оксидирование алюминия и его сплавов ; пер. с англ. / В. Ф. Хенли ; под ред. В. С. Синявского. — М. : Металлургия, 1986. — 152 с.
2. **Черненко, В. И.** Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, В. И. Снежко, И. И. Папанова. — Л. : Химия, 1991. — 128 с.
3. **Корш, С. В.** Технология микродугового оксидирования из титановых и алюминиевых сплавов / С. В. Корш // Прогрессивные материалы и технологии. — 1993. — № 1. — С. 188, 189.
4. **Барыкин Н. В.** Разработка технологии восстановления и упрочнения деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием : дис. ... канд. техн. наук : 05.20.03. — М. , 1994. — 19 с.
5. **Sun, S.** Long-term atmospheric corrosion behavior of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments / S. Sun, Q. Zheng, D. Li, J. Wen // Corros. Sci. — 2009. — Vol. 51. — P. 719–727.
6. **Harvey, T. G.** Cerium based conversion coatings on aluminium alloys: a process review / T. G. Harvey // Corros.

- Eng. Sci. Technol. — 2013. — Vol. 48. — P. 248–269.
7. **Bozza, A.** Pulsed current effect on hard anodizing process of 7075-T6 aluminium alloy / A. Bozza, R. Giovanardi, T. Manfredini [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2015. — Vol. 270. — P. 139–144.
8. **Недозоров, П. М.** Оптические свойства содержащих ZrO₂ анодных покрытий на алюминии / П. М. Недозоров, К. Н. Клиш, Т. П. Яровая [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. — 2001. — Т. 68, № 4. — С. 512–514.
9. **Васильева, М. С.** Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением / М. С. Васильева, В. С. Руднев, Н. Б. Кондриков [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2004. — Т. 77, № 2. — С. 222–225.
10. **Matykina, E.** Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium / E. Matykina, R. Arrabl, A. Mohamed [et al.] // Corros. Sci. — 2009. — Vol. 51. — P. 2897–2905.
11. **Yang, X.** Enhanced in vitro biocompatibility/bioactivity of biodegradable Mg–Zn–Zr alloy by micro-

- arc oxidation coating contained Mg_2SiO_4 / X. Yang, M. Li, X. Lin [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 2013. — Vol. 233. — P. 65–73.
12. **Гнеденков, С. В.** Защитные покрытия на сплаве магния МА8 / С. В. Гнеденков, С. Л. Синябрюхов, О. А. Хрисанфова [и др.] // Коррозия: материалы, защита. — 2010. — № 12. — С. 18–29.
13. **Карпушенков, С. В.** Микроплазменное электрохимическое осаждение на поверхность железа композиционных покрытий на основе оксида алюминия и полиэтилена / С. А. Карпушенков, А. И. Кулак, Г. Л. Шукин [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 387–392.
14. **Guo, J.** Preparation and performance of a novel multifunctional plasma electrolytic oxidation composite coating formed on magnesium alloy / J. Guo, L. Wang, S. C. Wang [et al.] // J. Mater. Sci. — 2009. — Vol. 44. — P. 1998–2006.
15. **Ракоч, А. Г.** Создание многофункциональных покрытий на поверхности изделий из легких конструкционных сплавов / А. Г. Ракоч, И. В. Бардин // Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения», Пицунда, Республика Абхазия, 18–22 мая 2009 г. — М. : МИСиС, 2009. — С. 49–60.
16. **Руднев, В. С.** Каталитически активные структуры на металлах / В. С. Руднев, Н. Б. Кондриков, Л. М. Тырина [и др.] // Сер. Критические технологии. Мембраны. — 2005. — № 4 (28). — С. 63–67.
17. **Liu, X.** Preliminary study on preparation of black ceramic coating formed on magnesium alloy by micro-arc oxidation in carbon black pigment-contained electrolyte / X. Liu, G. Liu, J. Xie // Procedia Engineering. — 2012. — Vol. 36. — P. 261–269.
18. **Руднев, В. С.** Гибридные политетрафторэтиленоксидные покрытия на алюминии и титане, сформированные методом плазменно-электролитического оксидирования / В. С. Руднев, А. А. Ваганов-Вилькинс, П. М. Недозоров [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 95–103.
19. **Гордиенко, П. С.** Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах искрения и пробоя / П. С. Гордиенко. — Владивосток : Дальнаука, 1996. — 216 с.
20. **Yerokhin, A. L.** Plasma electrolysis for surface engineering / A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland [et al.] // Surf. Coat. Technol. — 1999. — Vol. 122. — P. 73–93.
21. **Ракоч, А. Г.** Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / А. Г. Ракоч, А. В. Дуб, А. А. Гладкова. — М. : Старая Басманная, 2012. — 496 с.
22. **Гордиенко, П. С.** Микродуговое оксидирование металлов и сплавов / П. С. Гордиенко, В. А. Достовалов, А. В. Ефименко. — Владивосток : ДВФУ, 2013. — 522 с.
23. **Чубенко, А. К.** Роль длительности токового импульса как фактора управления физико-механическими характеристиками анодно-оксидных покрытий на примере сплава алюминия Д16 / А. К. Чубенко, А. И. Мамаев, Ю. Ю. Будницкая, Т. И. Дорофеева // Научно-технический вестник Поволжья. — 2013. — Т. 2. — С. 62–64.
24. **Гордиенко, П. С.** Микродуговое оксидирование при импульсной поляризации в гальванодинамическом режиме / П. С. Гордиенко, Д. В. Достовалов, И. Г. Жевтун, И. А. Шабалин // Электронная обработка материалов. — 2013. — Т. 49. — С. 35–42.
25. **Мальшев, В. Н.** Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования : дис. ... докт. техн. наук. — М., 1999. — 53 с.
26. **Грихилес, С. Я.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика / С. Я. Грихилес, К. И. Тихонов. — Л. : Химия, 1990. — 288 с.
27. **Суминов, И. В.** Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2 т. Т. 2 : монография / И. В. Суминов, П. Н. Белкин, А. В. Эпельфельд [и др.]. — М. : Техносфера, 2011. — 512 с.
28. **Кузнецов, Ю. А.** Оценка стабильности электролита при плазменно-электролитическом оксидировании деталей. Аграрная наука — основа успешного развития АПК и сохранения экосистем / Ю. А. Кузнецов, В. Х. Алимов // Материалы международной научно-практической конференции. В 2 т. Т. 2. — Волгоград : Волгогр. ГАУ, 2012. — С. 251–254.
29. **Бердииков, В. Ф.** Нанесение корундовых покрытий на алюминиевую подложку методом микродугового оксидирования / В. Ф. Бердииков // Вестник машиностроения. — 1991. — № 4. — С. 64, 65.
30. **Красиков, А. В.** Исследование образования керамических покрытий микродуговым оксидированием в боратном электролите / А. В. Красиков, М. А. Марков, А. Д. Быкова // Изв. Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — 2016. — № 36 (62). — С. 41–44.
31. **Лахтин, Ю. М.** Материаловедение. 3-е изд., перераб. и доп. / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. — М. : Машиностроение, 1990. — 528 с.
32. **Кубанцев, В. И.** Изготовление металлокомпозиционных защитных покрытий способом термодиффузии в переменном электромагнитном поле / В. И. Кубанцев, Б. В. Фармаковский, Е. М. Рязанов [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 3 (79). — С. 47–59.
33. **Геращенко, Д. А.** Исследование адгезионной прочности композиционных армированных покрытий системы металл – неметалл, полученных методом холодного газодинамического напыления / Д. А. Геращенко, Б. В. Фармаковский, Е. А. Самоделкин, Е. Ю. Геращенко // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 2 (78). — С. 103–117.
34. **Геращенко, Д. А.** Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Д. А. Геращенко, А. Ф. Васильев, Б. В. Фармаковский, А. Ч. Машек // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 1 (77). — С. 87–96.
35. **Пат. 2354749 Российская Федерация.** Способ получения наноструктурированных функционально-градиентных износостойких покрытий / Горынин И. В., Фармаковский Б. В., Геращенко Д. А., Васильев А. Ф. — № 2007113724/02 ; заявл. 12.04.07 ; опубл. 10.05.09.
36. **Фармаковский, Б. В.** Износостойкие функционально-градиентные покрытия на основе квазикристаллов, полученные методом сверхзвукового холодного га-

зодинамического напыления / Б. В. Фармаковский, Д. А. Геращенко, Р. Ю. Быстров [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2017. — Т. 90, № 2. — С. 130–135.

37. **Геращенко, Д. А.** Алюмоматричные функциональные покрытия с высокой микротвердостью, полученные из композиционных порошков системы Al-Sn + Al₂O₃ методом холодного газодинамического напыления / Д. А. Геращенко, А. С. Орыщенко // Вопросы материаловедения. — 2015. — № 3 (83). — С. 100–107.

38. **Марков, М. А.** Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования / М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Геращенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 10. — С. 30–35.

39. **Макаров, А. М.** Оптимизация параметров процесса напыления покрытий методом ХГДН применительно к условиям производства на примере порошка алюминия / А. М. Макаров, Д. А. Геращенко, А. Ф. Васильев // Вопросы материаловедения. — 2017. — Т. 90, № 2. — С. 116–123.

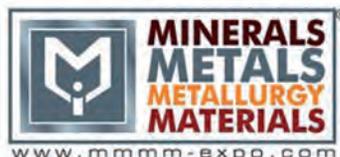
40. **Марков, М. А.** Экспресс-оценка трибологических свойств износостойких материалов / М. А. Марков, А. А. Кукина, Ю. А. Фадин // Изв. вузов. Приборостроение. — 2016. — Т. 59, № 8. — С. 641–644.

41. **Фадин, Ю. А.** Оценка износостойкости материалов на основе оксида алюминия / Ю. А. Фадин, М. А. Марков, С. С. Орданьян // Огнеупоры и техническая керамика. — 2015. — № 4/5. — С. 8–10. ■

Получено 03.10.17

© М. А. Марков, А. Д. Быкова, А. В. Красиков, Б. В. Фармаковский, Д. А. Геращенко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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



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

MINERALS, METALS, METALLURGY & MATERIALS 2018 (MMMM)

12-я Международная выставка металлургической и горнодобывающей промышленности

29–31 августа 2018 г.
г. Дели, Индия

Тематика:

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

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

К. т. н. **В. И. Уваров**¹ (✉), д. т. н. **В. Э. Лорян**¹, д. х. н. **И. П. Боровинская**¹,
к. т. н. **В. С. Шустов**¹, к. х. н. **А. С. Федотов**², к. х. н. **Д. О. Антонов**²,
д. х. н. **М. В. Цодиков**²

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН», г. Черноголовка
Московской обл., Россия

² ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН»,
Москва, Россия

УДК 66.081.6-127:666.798.2]:666.762.091

ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ГИБРИДНОГО РЕАКТОРА

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной стадией получены пористые металлокерамические мембраны из смеси порошков оксида никеля, оксида кобальта и алюминия. Полученные мембраны являются каталитически активными и содержат на поверхности открытых пор ультрадисперсную структуру из наночастиц никеля и кобальта размерами 10–20 нм.

Ключевые слова: металлокерамическая мембрана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), керамика, наночастицы, гибридный мембранно-каталитический реактор.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие отмечается повышенный интерес к использованию мембранных технологий, в особенности к керамическим и металлокерамическим мембранам, содержащим на поверхности открытых пор частицы нано- и субнанометровых размеров и обладающим высокой каталитической, термической и химической стойкостью, а также повышенной механической прочностью [1–5].

Настоящая работа посвящена формированию каталитически активных мембран нового поколения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) со структурной организацией кластеров никеля и кобальта на поверхности открытых пор в процессе восстановления в вакууме. Преимущество таких мембран — возможность не наносить каталитические слои дорогостоящих активных компонентов. Ожидается, что микроструктура синтезируемых высокопористых образцов будет содержать наночастицы, обладающие высокой каталитической активностью. Образование таких наночастиц является результатом восстановления ультрадисперсных оксидов исходной шихты металлами, также входящими в

ее состав. Эффективность катализатора зависит от согласованного взаимодействия всех стадий процесса катализа, а его элементарные реакции могут зависеть от размера частиц активных металлов. Исследованы режимы синтеза высокопористых мембран с восстановительной стадией в процессах СВС, а также каталитическая активность изготовленного гибридного реактора при паровой и углекислотной конверсии ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для синтеза образцов на основе Co_3O_4 –Al–NiO с восстановительной стадией использовали порошок NiO марки ПНК-УТ1 со средним размером частиц 50 нм (10 мас. %), порошок алюминия марки АСД-4 (5 мас. %) и порошок Co_3O_4 марки ПК-1 (85 мас. %). На рис. 1 показаны микрофотографии исходных порошков NiO и Co_3O_4 . Образцы получали методом СВС. Для этого готовили шихту из исходных компонентов, засыпали ее в барабан и перемешивали в течение 1 ч. Затем шихту загружали в графитовую форму и помещали в вакуумную печь. Внешним нагревом шихту доводили до температуры самовоспламенения, после чего происходило ее самопроизвольное горение по всему объему.

Размеры пор изготовленных металлокерамических мембран определяли согласно ГОСТ



В. И. Уваров
E-mail: uvar@ism.ac.ru

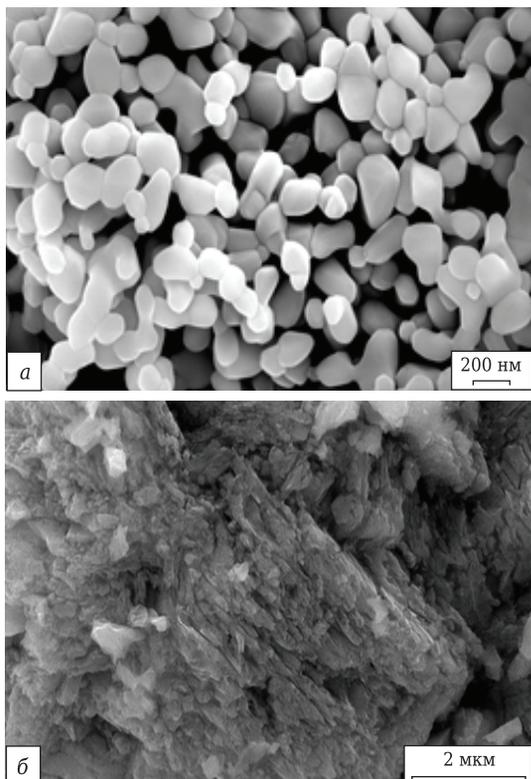


Рис. 1. Микрофотографии порошков NiO (а) и Co₃O₄ (б)

13523. Каталитическую активность и проницаемость испытывали на лабораторном гибридном реакторе с использованием трубчатой металло-керамической мембраны. Анализ газообразных продуктов проводили методом газовой хроматографии и ИК-спектрометрии в режиме on-line с помощью газового хроматографа LXM-80 и газоанализатора Riken-Keiky.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы на основе NiO–Al–Co₃O₄ имели следующие характеристики: открытую пористость 40–48 %, размеры открытых пор 1–3 мкм, размеры наночастиц на поверхности открытых пор в образце 10–20 нм, предел прочности при изгибе 39 МПа, газопроницае-

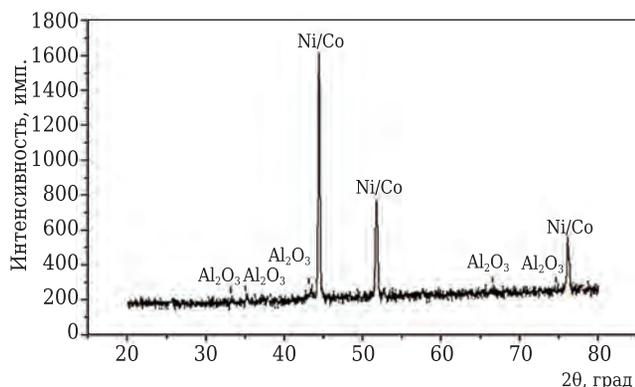


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированного материала

мость 1,19 мкм². Результаты рентгенофазового анализа образцов, проведенного на дифрактометре ДРОН-3М, показали присутствие свободного Ni и Co, а также Al₂O₃ (рис. 2).

Измеренные размеры пор образцов керамических мембран составляли 1–3 мкм. Микроструктура и результаты микрорентгеноспектрального элементного анализа излома образца на основе Co₃O₄–Al–NiO показаны на рис. 3. Характеристики пористой металлокерамической мембраны приведены ниже:

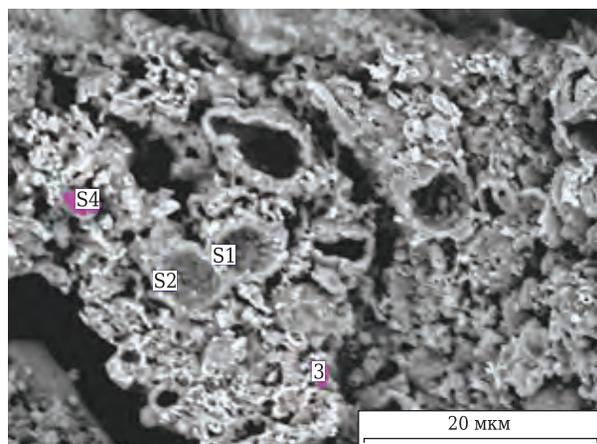
Геометрические размеры:

общая длина, мм.....	137
длина рабочей зоны, мм.....	130
внешний диаметр трубки, мм.....	15
толщина стенки, мм.....	4

Параметры материала:

пористость, %.....	60
диаметр пор, мкм.....	1–3
Рабочая температура, °С.....	До 900

Гибридный мембранно-каталитический реактор — это полый цилиндр, изготовленный из жаропрочной стали и содержащий водородселективную мембрану, представляющую собой тонкостенную трубку, скрученную в спираль для увеличения рабочей поверхности (рис. 4). На рис. 5 показаны металло-керамическая мембрана и рабочая водородселективная Pd–Ru-мембрана. В изготовленном гибридном мембранно-каталитическом реакторе была исследована реакция углекислотно-паровой конверсии метана в синтез-газ 2CH₄ + CO₂ + H₂O → 3CO + 5H₂, которая составляла 95 %. Кроме того, реактор был совмещен с водородселективной мембраной, содержащей



Спектр	C	O	Al	Ti	Co	Ni
S1	–	35,73	21,70	1,70	23,04	17,83
S2	–	47,70	25,66	–	14,46	12,19
3	–	33,95	15,55	–	22,87	27,62
S4	10,96	36,23	2,93	–	19,47	30,41
Max	10,96	47,70	25,66	1,70	23,04	30,41
Min	10,96	33,95	2,93	1,70	14,46	12,19

Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образца на основе Co₃O₄–Al–NiO

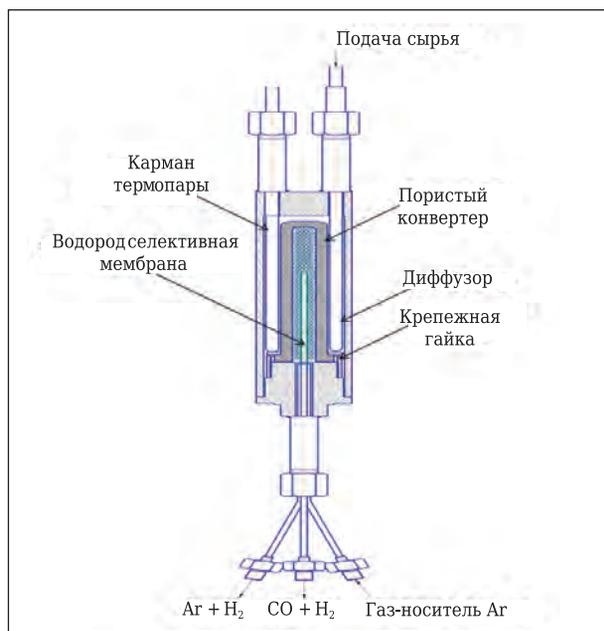


Рис. 4. Схема гибридного мембранно-каталитического реактора

палладий и рутений, для получения ультрачистого водорода. В результате получен ультрачистый водород (99,9995 %) с остаточным содержанием CO менее 10 ppm для малотоннажных процессов органического синтеза и производства электроэнергии с применением низко-, средне- и высокотемпературных топливных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены проницаемые материалы с размерами открытых пор 1–3 мкм и открытой пористостью 40–48 %. Фазовый состав материала

Библиографический список

1. **Edwards, P. P.** Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future / P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, N. P. Brandon // Energy policy. — 2008. — Vol. 36, № 12. — P. 4356–4362.
2. **Jiang, Z.** Turning carbon dioxide into fuel / Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov, P. P. Edwards // Philos. Trans. Roy. Soc. A. — 2010. — Vol. 368. — P. 3343–3364.
3. **Levin, D. B.** Challenges for renewable hydrogen production from biomass / D. B. Levin, R. Chahine // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, № 10. — P. 4962–4969.
4. **Papadias, D. D.** Fuel quality issues with biogas energy — An economic analysis for a stationary fuel cell system



Рис. 5. Металлокерамическая мембрана (слева) и водородселективная Pd-Ru-мембрана (справа)

включал Ni, Co и Al₂O₃, предел прочности при изгибе 39 МПа, газопроницаемость 1,19 мкм².

2. Установлено, что на поверхности открытых пор синтезируемого материала образовались наночастицы размерами 10–20 нм.

3. Изготовлен гибридный мембранно-каталитический реактор на основе синтезированного материала. В реакторе исследована углекислотно-паровая конверсия метана в синтез-газ. Совмещение реактора с водородселективной мембраной, содержащей палладий и рутений, позволило получить ультрачистый водород (99,9995 %) с остаточным содержанием CO менее 10 ppm.

/ D. D. Papadias, S. Ahmed, R. Kumar // Energy. — 2012. — Vol. 44, № 1. — P. 257–277.

5. **Стрижак, П. Е.** Влияние размера наночастиц металлов и оксидов на их каталитические свойства / П. Е. Стрижак // Российский конгресс по катализу «РОС-КАТАЛИЗ», 3–7 октября 2011 г., Москва. — С. 121. ■

Получено 08.12.17

© В. И. Уваров, В. Э. Лорян, И. П. Боровинская, В. С. Шустов, А. С. Федотов, Д. О. Антонов, М. В. Цодиков, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

CIMTEC 2018 — 14-й Международный конгресс по керамике 4–8 июня 2018 г.

г. Перуджия, Италия

2018.cimtec-congress.org/

К. т. н. Ю. А. Балинова (✉), к. т. н. Н. В. Бучилин, к. т. н. В. Г. Бабашов

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов»
ГНЦ РФ, Москва, Россия

УДК 666.3:620.22-419.8]-486.001.5

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВОВ ZrO_2-SiO_2 и $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$

Проанализированы прочность, морфология и фазовый состав керамической композиционной системы на основе волокон тетрагонального ZrO_2 и матрицы с различным содержанием SiO_2 и Al_2O_3 . Показано, что при содержании Al_2O_3 от 0 до 20 мас. % происходят формирование дисперсно-упрочненной структуры и увеличение предела прочности при изгибе материала. Снижение прочности при дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 обусловлено возникающим дефицитом связующего из SiO_2 и недостаточным спеканием частиц Al_2O_3 и муллита между собой. Показаны особенности структуры и фазового состава композита на основе волокон ZrO_2 с разным соотношением $Al_2O_3 : SiO_2$ в матрице.

Ключевые слова: керамические композиционные материалы (ККМ), дискретные волокна ZrO_2 , матрица из SiO_2 , золь-гель прекурсоры.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы являются ключевыми объектами исследования и разработки для машиностроения, добывающей, энергетической, авиационной и космической отраслей промышленности [1–3]. Пористые материалы на основе тугоплавких оксидов, разработки которых ведутся в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» [1–10], востребованы в металлургии, в процессах глубокой переработки нефти, очистки топлива, утилизации отходов, а также для теплозащиты и медицинских целей.

Сведения о применении керамических композиционных материалов (ККМ) системы $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ в качестве селективных катализаторов в процессах переработки нефти и нефтехимического синтеза встречаются в патентных источниках прошлого столетия [11]. В наши дни интерес к материалам ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 вновь возрос в связи с растущими потребностями промышленности и народного хозяйства. По-прежнему разрабатывают и исследуют работоспособность подобных материалов в качестве катализатора процессов синтеза и нефтесинтеза, глубокой переработки нефти, процессов очистки [12–18], для твердых электролитов в

твердотельных топливных ячейках [19]. В последнее время появились публикации, в которых композиционная система на основе пористого каркаса из волокон ZrO_2 и связующего из Al_2O_3 и SiO_2 рассматривается для применения в качестве теплоизоляционного материала [20, 21].

ККМ системы ZrO_2 (ЧСЦ)– Al_2O_3 обладают высокими прочностью, жесткостью и ударной вязкостью, а также биосовместимостью [22]. В связи с этим такие ККМ часто применяют в медицине. Если планируемое применение материала не связано с медициной, то в композит целесообразно вводить SiO_2 для улучшения спекания [18, 23], повышения пластичности и прочностных характеристик композита. Диоксид кремния выше 1000 °С способен размягчаться, образовывать вязкую жидкую фазу, заполняя пространство между частицами порошка и связывая материал.

Процесс получения ККМ, в том числе пористых, так или иначе связан с порошковыми методами [23, 24]. Преимущество материалов, свойства которых являются объектом исследований авторов настоящей статьи, заключается в применении более простой и менее энергоемкой технологии пропитки золь-гель составами волокнистой заготовки с последующей термообработкой. Помимо технологической эффективности золь-гель процесс позволяет получать материалы с малым размером кристаллитов и высокими прочностными характеристиками, а развитая поверхность и высокая поверхностная энергия способствуют консолидации материала [23, 24]. Состав композиции подобран таким образом, чтобы обеспечить



Ю. А. Балинова
E-mail: zoltech@yandex.ru

возможность формирования изделия необходимой формы из готового материала в режиме пластической деформации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Композиционные материалы составов ZrO_2-SiO_2 и $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ получали методом пропитки заготовки из дискретных волокон ZrO_2 матричным составом с последующим процессом гелирования и удалением части летучих компонентов под давлением в пресс-форме. При изготовлении ККМ соблюдалось одинаковое значение степени наполнения композита волокнами. Полученные образцы подвергали термообработке в соответствии с температурными интервалами формирования фаз из золь-гель прекурсоров матрицы. Температурные интервалы формирования фаз определяли методом синхронного термического анализа на синхронном термоанализаторе STA 449 со скоростью нагрева 5 К/мин.

Для исследования физико-механических свойств ККМ применяли метод статического четырехточечного изгиба, имеющий более простую и стабильную, поддающуюся анализу схему распределения напряжений по сравнению с другими методами испытаний и широко применяемый отечественными и зарубежными исследователями [21–25]. Термомеханические испытания образцов проводили на машине Instron 5882 с программным обеспечением. Морфологию излома материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S-405A. Перед проведением исследования на поверхность образца наносили электропроводящий слой серебра толщи-

ной, не превышающей 7 нм. Для идентификации фазового состава материала применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. В качестве источника рентгеновского излучения служил медный катод (излучение K_α). Экспозицию проводили в интервале 2θ от 20 до 70 град с шагом сканирования 0,05 град, длительность экспозиции 5 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения исследований были изготовлены образцы пористых композиционных материалов с наполнителем из волокон ZrO_2 . Пористость композитов составила (40 ± 2) об. %. Матрица исследуемых композитов содержала различное количество Al_2O_3 и SiO_2 — от чистого SiO_2 до состава 20 мас. % SiO_2 — 80 мас. % Al_2O_3 .

На основании данных по температурному интервалу формирования муллита из используемых золь-гель прекурсоров (рис. 1) выбрана температура синтеза образцов с различным соотношением $SiO_2 : Al_2O_3$, равная 1280 °С. При этой температуре превращение гель-компонентов матрицы в муллит протекает достаточно быстро — ориентировочно в течение 0,6–1,0 ч.

Результаты исследования физико-механических свойств при комнатной температуре и микроструктуры полученных образцов позволили установить, что при содержании Al_2O_3 в материале матрицы от 0 до 80 мас. % все ККМ проявляют хрупкий характер разрушения, типичный для ККМ (рис. 2, а). Зависимости прочности и плотности образцов от содержания Al_2O_3 в матрице имеют максимум при содержании Al_2O_3 20 мас. % (рис. 2, б). Увеличение прочности об-

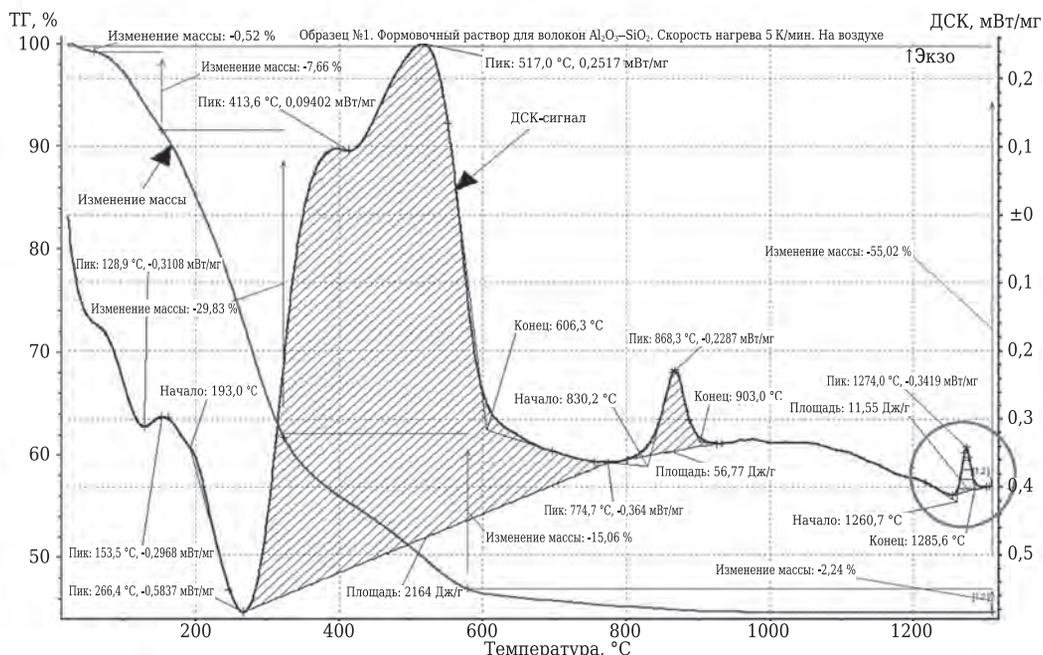


Рис. 1. Результаты исследования термических процессов в золь-гель прекурсорах, полученные методом синхронного термического анализа

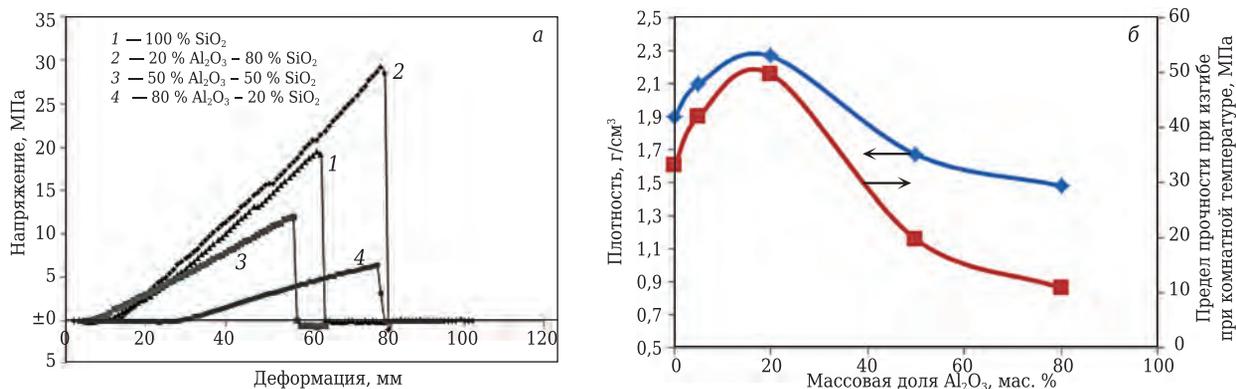


Рис. 2. Свойства ККМ с различным содержанием Al_2O_3 в матрице при комнатной температуре: а — кривые нагружения образцов композитов; б — зависимости плотности и прочности образцов от содержания в матрице Al_2O_3

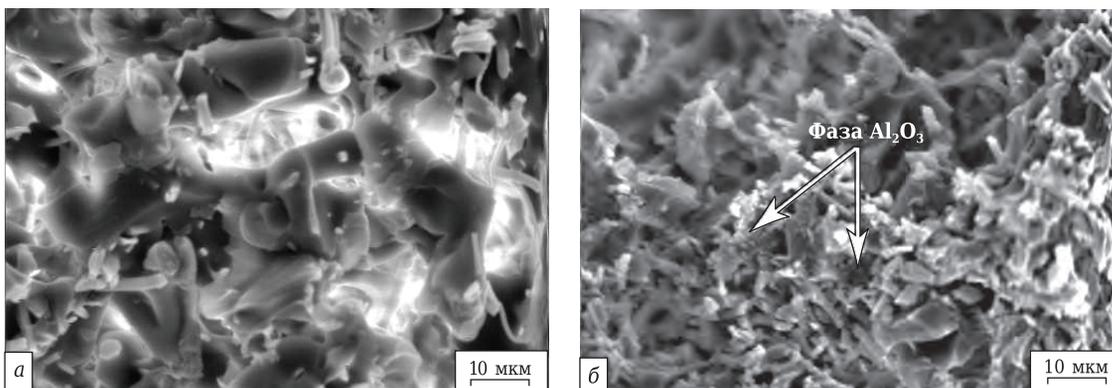


Рис. 3. Структура композитов на основе волокон ZrO_2 с SiO_2 -содержащей матрицей (СЭМ). Температура термообработки $1280\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность 1 ч: а — 5 % Al_2O_3 ; б — 80 % Al_2O_3

разцов в интервале содержания Al_2O_3 от 0 до 20 мас. % связано с тем, что частицы Al_2O_3 выступают в роли дисперсного упрочняющего компонента в матрице из SiO_2 (см. рис. 2, б, 3, а). Развитая поверхность частиц Al_2O_3 , распределенных в SiO_2 , способствует эффективному отклонению трещины, возникающей в хрупкой при низких гомологических температурах матрице. Кроме того, происходит частичное «залечивание» крупных пор высокодисперсными частицами фаз на основе Al_2O_3 , способствуя повышению плотности материала. Значительное снижение прочности и плотности образцов при содержании Al_2O_3 более 20 мас. % обусловлено возникающим дефицитом связи из SiO_2 . В данном случае значительное количество зерен кристаллических фаз (рис. 3, б) при недостаточной для эффективного спекания температуре представляют собой порошок, не обладающий механической прочностью. Так, композит, содержащий 80 % Al_2O_3 , при температуре $1280\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса 1 ч не имеет элементарной прочности, поэтому для достижения максимальной прочности целесообразно повысить температуру спекания вплоть до подсолидусного интервала при одновременном увеличении длительности процесса.

Наиболее интенсивные рефлексы на рентгенограмме всех композитов соответствуют материалу волокон $t-ZrO_2$ (рис. 4). Одновременно данные СЭМ позволяют визуализировать кристаллическую структуру SiO_2 -матрицы и кристаллическую фазу на основе Al_2O_3 . В композитах с содержанием Al_2O_3 менее 50 % в спектре появляется линия кристобалита. Малая интенсивность пика кристобалита, заметно более низкая по сравнению с табличными значениями, и высокая интенсивность пиков $t-ZrO_2$ свидетельствуют о преимущественной текстуре, создаваемой каркасом из волокон ZrO_2 . Текстура является следствием слоистой структуры заготовки из волокон, которые ориентируются в направлении, перпендикулярном усилию формования заготовки. В пределах одного слоя волокна ориентированы хаотично, но сами слои ориентированы строго параллельно друг другу. В композитах, матрица которых содержит более 50 % Al_2O_3 , в качестве сопутствующих фаз присутствует муллит, также с малой интенсивностью пика, что подтверждает существование в композите анизотропии. При содержании в образце 80 мас. % Al_2O_3 с увеличением продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3,5 ч при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в материале матрицы формируется ко-

рунд, а интенсивность пика муллита не возрастает, что указывает на полноту превращения Al_2O_3 и SiO_2 в муллит в течение 1 ч.

Образец, обладающий максимальной прочностью (20 % Al_2O_3), не имеет на рентгенограммах выраженных пиков муллита и кристобалита. Следовательно, существует вероятность, что при количественном соотношении $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$ происходит взаимное подавление формирования этих двух кристаллических фаз. Количество Al_2O_3 в этом случае достаточно для формирования количества муллита, который можно обнаружить методом РФА, однако на рентгенограмме пики муллита отсутствуют. Также отсутствуют выраженные пики кристобалита.

При температуре синтеза материала 1300 °C в спектре помимо $t-ZrO_2$ появляются следы $m-ZrO_2$. Это позволяет предположить, что протекает взаимодействие волокна и матрицы. При 1300 °C происходят диффузия SiO_2 в поверхностный слой волокна и вытеснение Y_2O_3 из твердого раствора, которым является материал волокон, а также разрушение твердого раствора ZrO_2 . Однако линии продуктов химического взаимодействия на дифрактограмме не обнаружены, следовательно, их количество мало или они распределены по поверхности волокон.

При температуре синтеза 1350 °C кроме $m-ZrO_2$ в спектре появляются линии циркона, которые подтверждают протекание химической реакции между волокном и матрицей. Полученные результаты РФА ставят под сомнение возможность проведения спекания композиции при температурах выше 1300 °C из-за протекания межфазных физико-химических процессов. Кроме того, следствием взаимодействия компонентов матрицы и наполнителя является ограничение температуры применения рассматриваемых композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения физико-механических свойств композитов на основе волокон ZrO_2 в зависимости от содержания SiO_2 и Al_2O_3 в матрице методом статического четырехточечного изгиба позволили установить зависимость механических свойств композита от состава матрицы, найти оптимальное соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$ для достижения наибольшей механической прочности, а также обосновать причины ее изменения при разном составе матрицы.

Библиографический список

1. Каблов, Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е. Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. — 2015. — № 1 (34). — С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов, Е. Н. России нужны материалы нового поколения / Е. Н. Каблов // Редкие земли. — 2014. — № 3. — С. 813.

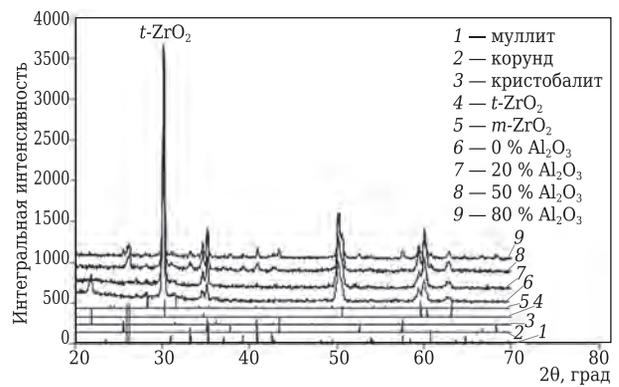


Рис. 4. Рентгенограммы композитов на основе волокон ZrO_2 и SiO_2 -матрицы. Температура синтеза 1280 °C

Показано, что в интервале содержания Al_2O_3 от 0 до 20 мас. % прочность ККМ увеличивается, поскольку частицы Al_2O_3 выступают в роли дисперсного упрочняющего компонента в матрице из SiO_2 . Снижение прочности и плотности при содержании Al_2O_3 более 20 мас. % обусловлено возникающим дефицитом связи из SiO_2 и недостаточным спеканием частиц Al_2O_3 и муллита между собой.

По результатам РФА образцов ККМ установлено, что материалы имеют текстуру, сформированную волокнами ZrO_2 . Композиции, матрица которых обогащена SiO_2 , имеют кристаллическую форму SiO_2 — α -кристобалит. В образцах, матрица которых обогащена Al_2O_3 , в качестве сопутствующей фазы присутствует муллит. Обнаружена аномалия фазового состава образца с максимальной прочностью (20 % Al_2O_3), которая проявляется в отсутствии на рентгенограммах выраженных пиков муллита и кристобалита, что позволяет предположить взаимное подавление формирования этих двух кристаллических фаз.

Проведенные исследования позволяют оценить возможные технологические параметры изготовления композитов рассматриваемой системы и в перспективе создать легковесные пластичные материалы функционального назначения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.3 «Многофункциональные теплозащитные и теплоизоляционные материалы» (1) в рамках проекта № 13-08-12110 офи_м с Российским фондом фундаментальных исследований.

3. Гращенков, Д. В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов / Д. В. Гращенков, Л. В. Чурсова // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 231–242.
4. Каблов, Е. Н. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Стекло и керамика. — 2012. — № 4. — С. 7–11.

5. **Каблов, Е. Н.** Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенко, Н. В. Исаева [и др.] // Российский химический журнал. — 2010. — Т. LIV, № 1. — С. 20–24.
6. **Каблов, Е. Н.** Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, Б. С. Ломберг // Автоматическая сварка. — 2013. — № 10. — С. 23–32.
7. **Варрик, Н. М.** Оксид-оксидные композиционные материалы для газотурбинных двигателей (обзор) / Н. М. Варрик, Ю. А. Ивахненко, В. Г. Максимов // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2014. — № 8. — Ст. 03. DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-3-3.
8. **Ивахненко, Ю. А.** Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений / Ю. А. Ивахненко, В. Г. Бабашов, А. М. Зимичев, Е. В. Тунякова // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 5. — С. 380–386.
9. Proceeding of the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials. Part 2 of 2: Ceramic Engineering and Science Proceeding. — 2009. — Vol. 12, № 9/10. — 2273 p.
10. Керамика и композиционные материалы : тез. докладов VII Всероссийской научной конференции. — Сыктывкар, 2010. — 174 с.
11. **Пат. US 2608525 A.** Catalytic cracking of hydrocarbons with a silica-alumina-zirconia composite ; заявл. 11.01.46 ; опубл. 26.08.52.
12. **Aguila, G.** CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature / G. Aguila, F. Gracia, P. Araya // Applied Catalysis A-General. — 2008. — Vol. 343. — P. 16–24. URL: http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/125036/Aguila_Gonzalo.pdf?sequence=1&isAllowed=y (дата обращения 14.09.2017). DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.015
13. **Wang, W.** Hydrodeoxygenation of *p*-cresol over Pt/Al₂O₃ catalyst promoted by ZrO₂, CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ / W. Wang, K. Wu, P. Lui [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. — 2016. — Vol. 55. — P. 7598–7603. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.6b00515> (дата обращения 04.09.2017) DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00515.
14. **Kumar, V. V.** An investigation on the influence of support type for Ni catalyzed vapour phase hydrogenation of aqueous levulinic acid to γ -valerolactone / V. V. Kumar, G. Naresh, M. Sudhakar [et al.] // RSC Advanced. — 2016. — Vol. 6. — P. 9872–9879.
15. **Banus, E. D.** Structured catalyst for soot combustion for diesel engines. Diesel engine — combustion, emissions and condition monitoring / E. D. Banus, M. A. Ulla, E. E. Miro, V. G. Milt // InTech. — 2013. — P. 118–142. URL: http://cdn.intechopen.com/pdfs/44436/InTech-Structured_catalysts_for_soot_combustion_for_diesel_engines.pdf (дата обращения 04.09.2017). DOI:10.5772/54516.
16. **Головин, Ю. И.** Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов / Ю. И. Головин, Д. Г. Кузнецов, В. М. Васюков [и др.] // Вестник ТГУ. — 2013. — Т. 18, вып. 6. — С. 3150.
17. **Gomez, R.** Zirconia/silica sol-gel catalysts: effect of surface heterogeneity on the selectivity 2-propanol decomposition / R. Gomez, T. Lopez, T. Tzompantzi [et al.] // Langmuir. — 1997. — Vol. 13. — P. 970–973.
18. **Wang, Q. P.** Phase transformation of Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ composite membranes / Q. P. Wang, X. S. Tian, S. X. Liu [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2010. — Vol. 177. — P. 329–333. URL: <https://www.scientific.net/AMR.177.329> (дата обращения 25.08.2017). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.177.329.
19. **Barry, C. C.** Ceramic materials. Science and engineering / C. C. Barry, N. M. Grant. — Springer, 2007. — P. 16.
20. **Zhang, R.** Novel Al₂O₃-SiO₂ aerogel/porous zirconia composite with ultra-low thermal conductivity / R. Zhang, Y. Changshou, W. Baoling // J. Porous Mater. — 2017. — P. 1–8.
21. **Zhang, R.** Enhanced mechanical and thermal properties of anisotropic fibrous porous zirconia composites produced using sol-gel impregnation / R. Zhang // J. Alloys Compd. — 2017. — Vol. 699. — P. 511–516. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817300099> (дата обращения 04.09.2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.007.
22. **Olabi, Abdul-Ghani.** Characterisation of alumina-zirconia composites produced by micron-sized powders / Abdul-Ghani Olabi. — DCU, 2005. — P. 115.
23. **Bosh, P.** Ceramic materials. Processes, properties and applications / P. Bosh, J.-C. Niespce. — ISTE, 2007. — P. 573.
24. **Loehman, R. E.** Characterization of ceramics / R. E. Loehman. — N. Y. : Momentum Press, 2010. — 316 p.
25. **Freiman, S. W.** The fracture of brittle materials. Testing and analysis / S. W. Freiman, J. J. Mecholsky. — Wiley, 2012. — P. 68–72. ■

Получено 26.10.17

© Ю. А. Балинова, Н. В. Бучилин,
В. Г. Бабашов, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EAMC — European Advanced Materials Congress
Европейский конгресс
по высокотехнологичным материалам
20–23 августа 2018 г.
г. Стокгольм, Швеция

www.iaamonline.org

Д. т. н. В. А. Соколов^{1,2} (✉), д. т. н. М. Д. Гаспарян²

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

² ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия

УДК 666.76.017:666.11-404

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОГНЕУПОРОВ В РАСПЛАВЕ СВИНЦОВОНИОБИЕВОГО СТЕКЛА

Показано, что хромсодержащие огнеупоры с содержанием Cr_2O_3 более 80 % являются наиболее коррозионно-устойчивыми в расплаве свинцовониобиевого стекла при 1440 °С. Наряду с высокой коррозионной стойкостью плавнелитые высокохромистые огнеупоры способны обеспечивать заданные электрофизические свойства стекла, полученного при контакте с хромистым огнеупором. Приведенные данные свидетельствуют о возможности замены платинового плавильного оборудования при получении свинцовониобиевого стекла и использовании малогабаритной ванны стекловаренной печи с футеровкой из плавнелитых высокохромистых огнеупоров.

Ключевые слова: свинцовониобиевое стекло, ситаллы, платиновый тигель, коррозионная стойкость, хромсодержащие огнеупоры, стекловаренная печь.

Создание новых серий высоковольтных конденсаторов с улучшенными электрическими параметрами связано с разработкой диэлектриков на основе ситаллов, обладающих сочетанием высокой диэлектрической проницаемости и электрической прочности. К таким материалам относятся сиконды — сложные кристаллизующиеся свинцовониобиевые стекла с расчетной формулой (60–75) мол. % $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr})(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ + (25–40) мол. % стеклообразующих оксидов с использованием в качестве стеклообразователя SiO_2 [1]. Технология получения сикондовых материалов основана на периодическом процессе с использованием в связи с высокой агрессивностью расплавов большого количества платиновой посуды (тиглей). Отсутствие огнеупорных материалов, способных противостоять свинцовониобиевым расплавам, является основным препятствием для создания ванн печей непрерывного действия. Поэтому разработка огнеупорного материала, устойчивого к агрессивному действию сикондовых расплавов, не только будет способствовать расширению производства конденсаторных ситаллов, но и позволит экономить значительное количество платины.

Принято считать, что наиболее коррозионно-стойкими материалами в агрессивных минеральных расплавах являются огнеупоры с высоким содержанием оксида хрома. Учитывая

высокую агрессивность свинцовониобиевых расплавов при температуре варки стекла 1440 °С, для коррозионных испытаний были синтезированы плавнелитые высокохромистые огнеупоры системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$, ограниченной содержанием Cr_2O_3 (60–93 %), MgO (5–38 %) и Al_2O_3 (2–10 %). Для улучшения технологичности и повышения плотности изделий в состав огнеупоров вводили оксиды кремния, натрия и циркония, формирующие в их структуре 3–8 % стеклофазы [2]. Показано, что наиболее технологичными являются составы с массовым отношением $M = (\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{MgO} > 18$ (табл. 1).

Сравнительные коррозионные испытания плавнелитых огнеупоров наиболее технологичных составов, содержащих более 80 % Cr_2O_3 , показали, что они по стойкости в расплаве ситаллизирующегося свинцовониобиевого стекла СНМ-1000 превосходят огнеупоры промышленных марок (цирконового ZS-1300 и бадделеитокорундового ER 1711) более чем в 10 раз, окисиднооловянного в 4–6 раз и не уступает хромоксидному ХСУ (табл. 2, см. рис. 1). Высокая коррозионная стойкость опытных образцов высокохромистых огнеупоров объясняется их структурным составом. Все образцы трехфазные и состоят из шпинели $\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, эсколаита Cr_2O_3 и стеклофазы. Количественный минеральный состав огнеупора Х-95, об. %: шпинель (с включениями Cr_2O_3) 45, эсколаит (самостоятельные образования) 45, стеклофаза (с 1–2 % кристаллов бадделеита) 7 (рис. 2, а). Образец огнеупора Х-100 также представлен тремя основными фазами: шпинелью и эсколаитом примерно в равном соотношении, а также стеклом (до 10 об. %), которое местами раскристаллизовано до образования мельчайших дендритных зерен



В. А. Соколов
E-mail: sokolov235@yandex.ru

Таблица 1. Состав плавнелитых высокохромистых огнеупоров

Огнеупор	Химический состав, мас. %						M = (Cr ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃) / MgO
	Cr ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	ZrO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂	
X-95	80,8	4,7	9,7	2,7	0,4	1,7	19,3
X-98	84,2	4,6	2,0	6,7	0,4	2,1	18,7
X-99	83,5	4,6	3,1	6,5	0,5	1,8	18,8
X-100	81,5	4,3	5,4	6,9	0,6	1,3	20,2
X-101	84,9	4,8	3,2	5,1	0,5	1,5	18,4

Таблица 2. Коррозионная стойкость образцов огнеупорных материалов в расплаве стекла СНМ-1000

Огнеупор	Продолжительность испытаний, ч	Скорость коррозии W в расплаве стекла при 1440 °С, мм/сут
Цирконовый ZS-1300 (SEPR Group)	6	Образец разрушился
Бадделитокоорундовый ER 1711 (SEPR Group)	6	То же
ХЦ-45 (Россия)	6	1,00
Оксиднооловянный (Россия)	6	2,10
Хромоксидный ХСУ (Украина)	24	0,70
Плавнелитой высокохромистый (опытные образцы):		
X-95	24	0,65
X-98	32	0,20
X-99	32	0,20
X-100	32	0,30
X-101	32	0,35

(рис. 2, б). В отличие от образца X-95, в котором в массе шпинели преобладают игольчатые образования оксида хрома, в огнеупоре X-100 Cr₂O₃ замещает достаточно большие объемы в кристаллах шпинели.

Коррозионные испытания показали, что опытные образцы высокохромистых огнеупоров, характеризующиеся сравнимыми показателями коррозионной стойкости в пределах 0,20–0,35 мм/сут (см. табл. 2), могут быть рекомендованы для варки свинцовообиевых сталей. В связи с высокой агрессивностью расплавов сикондовых стекол их промышленная

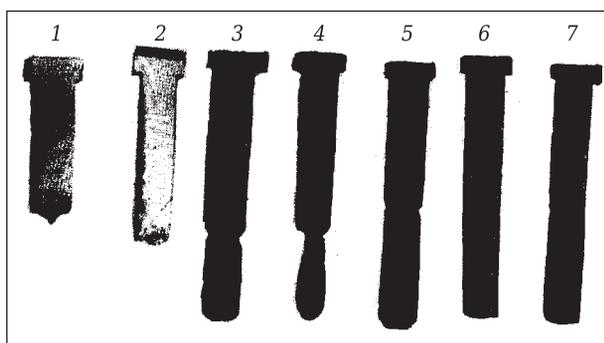


Рис. 1. Образцы огнеупоров после коррозионных испытаний в расплаве стекла СНМ-1000: 1 — ZS-1300; 2 — ER 1711; 3 — ХЦ-45; 4 — оксиднооловянный; 5 — ХСУ; 6 — X-99; 7 — X-100

варка осуществляется в платиновых тиглях. Поэтому отсутствие плавильных установок с футеровкой из огнеупорных материалов для варки сикондовых стекол обуславливает проведение только сравнительного анализа коррозионной стойкости из разработанных огнеупоров и прогнозируемого предполагаемого срока службы бассейна ванной печи непрерывного действия. В соответствии с результатами коррозионных испытаний в течение 24–32 ч при 1440 °С (см. табл. 2) к технологичным материалам с низкой скоростью коррозии W отнесены огнеупоры X-95 (W_{max} = 0,65 мм/сут) и X-99 (W_{min} = 0,20 мм/сут).

Толщина огнеупорной кладки варочного бассейна большинства стекловаренных печей составляет 250 мм. Рассчитано, что при эксплуатации ванной печи в течение 300 сут при варке сикондовых стекол огнеупорная кладка варочного бассейна, выполненная из материала X-95, будет разъедена на толщину 195 мм (остаточная толщина бруса 55 мм), а толщина разъедания материала X-99 составит 60 мм при остаточной толщине бруса, равной 190 мм. Остаточную толщину бруса, равную 20 мм, принято, по данным

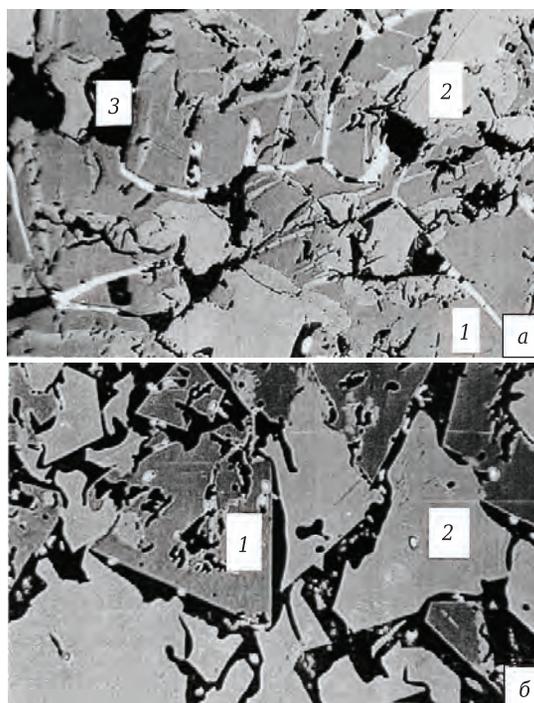


Рис. 2. Микроструктура плавнелитых высокохромистых огнеупоров X-95 (а) и X-100 (б): 1 — шпинель; 2 — эсколаит; 3 — стеклофаза. ×100. Свет отраженный

[3, с. 216], считать критической. Очевидно, что при использовании огнеупоров X-95 и X-99 остаточная толщина бруса после 300 сут эксплуатации будет превышать критическую толщину.

Следует отметить, что скорость коррозии промышленных плавнелитых бадделеитокорундовых огнеупоров на уровне стекломассы в расплаве натрийкальцийсиликатного стекла (статические испытания при 1500 °С) составляет 0,83 мм/сут (огнеупор Бк-33) и 0,61 мм/сут (огнеупор Бк-42) [3, с. 215; 4]. Тем не менее при таких относительно больших значениях скорости коррозии ванны печи листового стекла с кладкой варочного бассейна из бадделеитокорундовых огнеупоров успешно эксплуатируются в течение 3–4 лет. Это позволяет предположить, что использование высокохромистых огнеупорных материалов X-95 и X-99 в кладке варочного бассейна при варке сикондовых стекол обеспечит кампанию ванной печи не менее чем 10 мес. Однако полную и окончательную оценку службе синтезированных материалов могут дать только промышленные испытания.

Другим важным фактором использования синтезированных огнеупоров, кроме коррозионной стойкости, является их способность в результате контактных взаимодействий не изменять заданные электрофизические свойства сикондовых материалов, в первую очередь диэлектрическую проницаемость и электрическую прочность. Для оценки этого фактора проведен анализ электрофизических свойств сикондовых материалов после их контакта в расплавленном состоянии с высокохромистым огнеупором. При этом в модельных исследованиях соблюдалось такое же соотношение контактной поверхности огнеупора к массе расплавленного стекла, каким оно будет в реальной промышленной установке. За аналог промышленной печи для варки сикондовых стекол принята малогабаритная газоэлектрическая ванная печь для варки термостойкого стекла с площадью варочной части 2 м² и производительностью по стекломассе 1 т/сут

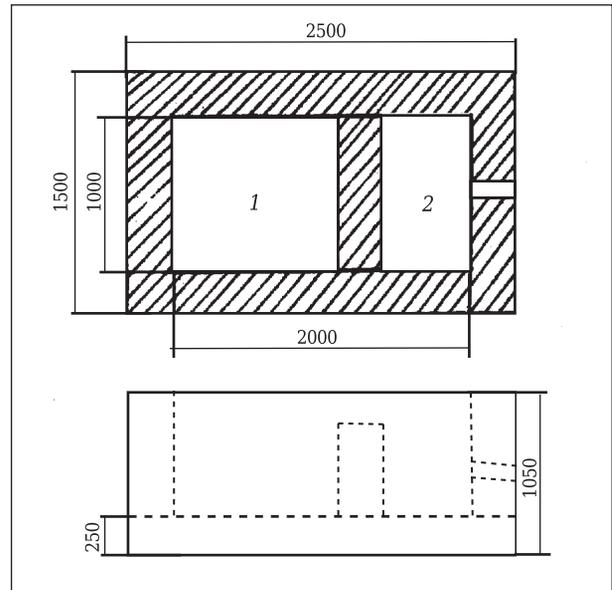


Рис. 3. Схема ванной печи для плавки сикондовых стекол: 1 — варочная часть; 2 — студочная часть

(проект института «Гипростекло»). Схема печи-аналога показана на рис. 3.

В соответствии с конструкцией печи общая контактная поверхность огнеупоров $S_{\text{конт}}$ со стекломассой (уровень стекломассы 700 мм) будет составлять $S_{\text{конт}} = 70 \cdot 10^3 \text{ см}^2$. Масса расплавленной стекломассы в печи равна: $M_{\text{ст}} = V_{\text{ст}} \cdot G_{\text{ст}} = 5810 \text{ кг}$, где $V_{\text{ст}}$ — объем стекломассы в печи, см³; $G_{\text{ст}}$ — плотность сикондовой стекломассы 4,75 г/см³. Тогда отношение контактной поверхности огнеупоров к расплавленной стекломассе составит $S_{\text{конт}} / M_{\text{ст}} = 0,012 \text{ см}^2/\text{г}$, а обратная величина — отношение массы стекломассы в печи на единицу контактной поверхности огнеупора — будет равна $M_{\text{ст}} / S_{\text{конт}} = 83 \text{ г/см}^2$.

При исследовании контактных взаимодействий высокохромистых огнеупоров с сикондовым расплавом по методике НИИ «Гириконд» использовали тигли из плавнелитых высокохромистых огнеупоров (рис. 4) и платиновые

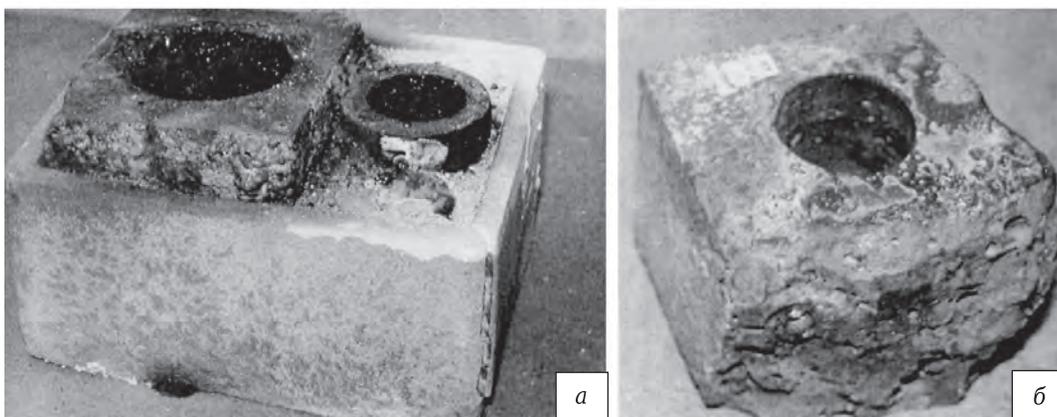


Рис. 4. Тигли из плавнелитых высокохромистых огнеупоров X-98 (а) и X-100 (б) для контактных испытаний с расплавом стекла СНМ-1000

тигли диаметром 80 и высотой 100 мм. Масса расплавленного стекла в тигле составляла 1318 г. Поскольку лабораторные испытания контактных взаимодействий необходимо проводить в более жестких условиях по сравнению с реальными, принимали, что $M_{ст} / S_{конт} = 40 \text{ г/см}^2$. Тогда для достижения этого соотношения в тигле с расплавленным стеклом во время испытаний должны находиться две пластины высокохромистых огнеупоров размерами 5×20×30 мм. По разработанной методике проведены испытания контактных взаимодействий высокохромистых огнеупоров (образцы материалов Х-98, Х-99 и Х-100) с расплавом свинцовониобиевого стекла марки СНМ-1000 при 1440 °С. Результаты испытаний показали, что по показателям диэлектрической проницаемости и электрической прочности все образцы свинцовониобиевых стекол после контактных взаимодействий с высокохромистым огнеупором соответствовали регламентированным параметрам*.

По расчетам НИИ «Гириконд», создание печи с футеровкой из плавнелитых высокохромистых огнеупоров позволит изъять из оборота более 100 кг платины и расширить производство конденсаторных материалов. Кроме

* Испытания выполнены Т. Я. Дукаревич и Г. П. Блохиной (НИИ «Гириконд»).

того, выпуск конденсаторов с использованием сикондового материала позволит значительно уменьшить энергозатраты вследствие более низкой (на 200–300 °С) температуры обжига по сравнению с энергозатратами на выпуск конденсаторов из керамики.

Библиографический список

1. **Блохина, Г. П.** Влияние состава стеклофазы на структуру и свойства конденсаторных ситаллов на основе твердых растворов ниобатов и титанатов свинца – бария – стронция / Г. П. Блохина, Н. Я. Дукаревич, Т. А. Наумова [и др.] // Неорганические материалы. — 1987. — Т. 23, № 8. — С. 1377–1381.
2. **Соколов, В. А.** Структурные особенности плавнелитых высокохромистых огнеупоров на основе системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ / В. А. Соколов, Т. Я. Малышева // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 69–74.
Sokolov, V. A. The structure of fusion-cast high-chrome oxide refractories in the $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ system / V. A. Sokolov, T. Ya. Malysheva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 127–131.
3. **Попов, О. Н.** Производство и применение плавнелитых огнеупоров / О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов [и др.]. — М.: Металлургия, 1985. — 256 с.
4. **Попов, О. Н.** Разработка высокостойких огнеупоров, рациональных конструкций и условий службы элементов кладки стекловаренных печей: дис. ... докт. техн. наук / Попов Олег Николаевич. — М., 1985. — 32 с. ■

Получено 17.01.18

© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Tecnargilla 2018 — международная выставка технологий и оборудования для производства керамики и кирпича



THE FUTURE OF CERAMICS

24–28 сентября 2018 г. г. Римини, Италия

- Оборудование и методы производства
- Сырье и вспомогательные вещества
- Изделия и оборудование для художественной обработки
- Архитектурная и сантехническая плитка
- Лабораторное, измерительное и регулировочное оборудование
- Инновационные продукты

TECNARGILLA KROMATECH TWHOTTE CLAYTECH

<http://en.tecnargilla.it/>

Д. т. н. **А. Н. Смирнов**¹ (✉), **Г. Г. Немсадзе**², **К. Н. Шарандин**²,
А. Ф. Тонкушин², **Д. В. Рябый**³, **А. Ю. Лизун**²

¹ Физико-технологический институт металлов и сплавов
НАН Украины, г. Киев, Украина

² ПАО «Дженерал Инвестмент Ресурсес», г. Днипро, Украина

³ Донбасский государственный технический университет,
г. Лисичанск, Украина

УДК 666.76.017:620.193.93]:66.041.57

РОТОРНАЯ ПЕЧЬ ДЛЯ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ЭРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ

Представлены результаты сравнительных испытаний огнеупорных бетонов в лабораторной печи роторного типа, с помощью которой можно моделировать условия, реально существующие при эксплуатации в тепловых агрегатах. Это, в свою очередь, позволяет дать объективный прогноз эффективности применения различных огнеупоров в качестве футеровочного материала для того или иного теплового агрегата. Кроме того, можно проводить динамические исследования нескольких типов огнеупорных изделий в процессе одного эксперимента и, соответственно, сравнительный анализ огнеупоров в конкретной агрессивной среде.

Ключевые слова: огнеупоры, роторная печь, износ футеровки, сравнительный анализ, эрозионная стойкость.

Значимость огнеупоров в технологическом процессе сложно переоценить, поскольку трудно назвать хотя бы один промышленный процесс, в котором так или иначе не используют огнеупорные материалы. Это обстоятельство выделяет огнеупорные материалы в одно из важнейших направлений мировой экономики, без них невозможно было бы производить многие виды продукции, необходимые в современном мире.

Наблюдая за непрерывной трансформацией технологических процессов выплавки и разлива стали на протяжении последних 10–15 лет, связанной с дифференциацией выпускаемого сортамента и модернизацией технологических агрегатов (повышение производительности и функциональных возможностей), можно отметить существенное ужесточение условий эксплуатации футеровки тепловых агрегатов. Это сокращает срок их службы и, как следствие, приводит к увеличению удельного расхода огнеупоров и повышению себестоимости готовой продукции. Ключевым инструментарием снижения удельного расхода огнеупоров являются создание новых видов огнеупорных материалов, технологические усовершенствования при их производстве, развитие новых схем футеров-

ки технологических агрегатов, совершенствование условий эксплуатации и ремонта футеровки и т. п. [1].

Установки и методы, позволяющие оценить качество огнеупоров или спрогнозировать их поведение в процессе эксплуатации с минимальными энергетическими затратами и аварийными рисками, имеют широкую перспективу использования. Одной из наиболее функционально эффективных установок для определения износоустойчивости футеровки тепловых агрегатов, оценки степени адгезии материалов по уходу (ремонту) за футеровкой и изучения взаимодействия огнеупоров со шлаками являются мини-роторные (вращающиеся) печи [2–4]. Применение таких печей позволяет имитировать практически все стадии износа огнеупора, характерные для кампании футеровки теплового агрегата (конвертер, сталеразливочный ковш, желоб доменной печи и т. д.), в условиях, максимально приближенных к производственным.

Общий и схематичный вид изготовленной установки роторной печи показан на рис. 1. Конструкционное выполнение печи позволяет провести оценку от 6 до 12 образцов в ходе одного испытания. Испытание проводится в роторной (вращающейся) печи, оборудованной кислородно-газовой горелкой, обеспечивающей нагрев до 1700–1800 °С. В качестве теплоносителя можно применять пропан или ацетилен. В основе разработанных методик сравнительного анализа лежат комплексные испытания различных типов огнеупоров на эрозионную и коррозийную стойкость.



А. Н. Смирнов
E-mail: stalevoz@i.ua

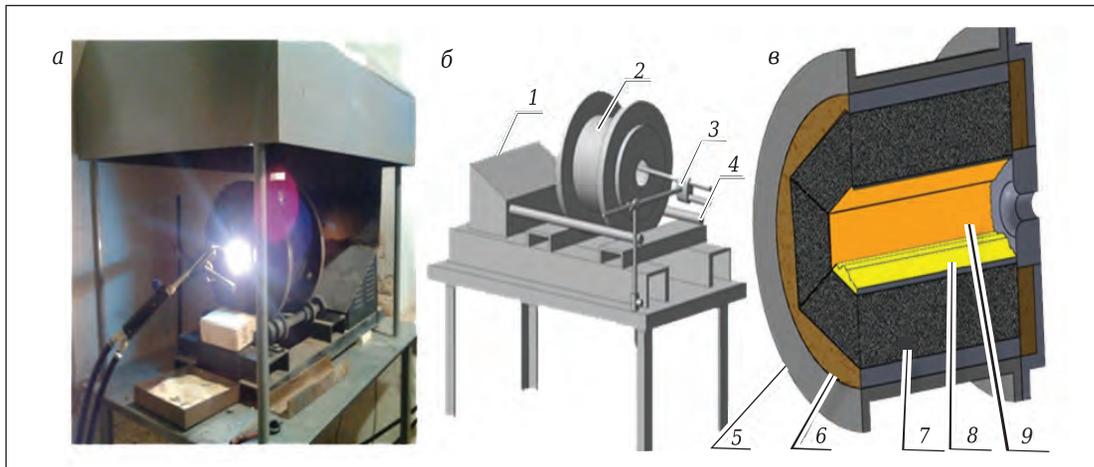


Рис. 1. Общий вид (а) и схема установки (б, в) лабораторного стенда печи роторного типа: 1 — двигатель; 2 — корпус печи; 3 — газокислородная горелка; 4 — приводной вал; 5 — кожух печи; 6 — теплоизоляция; 7 — образец огнеупора; 8 — ванна шлака; 9 — гарнисаж

Процесс формирования футеровки печи включает сборку опытных образцов в так называемую «катушку»; монтаж «катушки» из опытных образцов непосредственно в роторную печь; уплотнение зазора между корпусом печи и опытными образцами; окончательную сборку печи и затяжку торцевой крышки; установку собранной печи на приводные ролики. Электродвигатель позволяет варьировать частоту вращения печи в широком диапазоне — от 0,1 до 10 об/мин. В каждое испытание включается «стандартный» образец с условно-известным показателем стойкости. При этом подаваемый во внутреннюю полость вращающейся печи шлак предварительно дробится, его расход на одно испытание составляет от 2 до 5 кг. Температура, частота вращения печи и длительность испытания зависят от решаемой задачи, видов огнеупоров, типа шлака и т. п. Установка позволяет проводить длительные многочасовые испытания

при максимальной температуре до 1700–1750 °С, а также моделировать перепады температур необходимое число раз.

После завершения цикла испытаний и охлаждения печи футеровку разбирают, а образцы разрезают на темплеты. Далее количественной оценке подвергают следующие параметры (рис. 2): размер эрозии и глубину пропитки огнеупора шлаком; глубину инфильтрации компонентов шлака; образование вторичных компонентов в объеме изделий; наличие термических трещин или их отсутствие. В завершение проводят сравнительную оценку устойчивости изделий к воздействию агрессивного шлака. Установлено, что разработанная методика оценки эрозионной стойкости огнеупоров во вращающейся печи обеспечивает хорошо воспроизводимые и достоверные результаты. Более детальное описание исследований эрозионной стойкости приведено ниже на при-

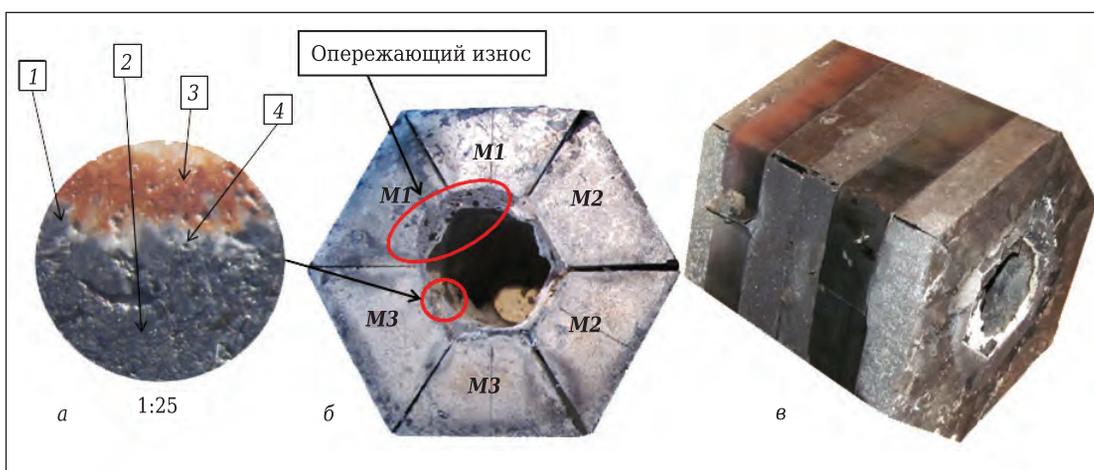


Рис. 2. Общий вид образцов после испытания: а — макроструктура границы раздела шлак – огнеупор; б — поперечный срез футеровки; в — общий вид футеровки после испытания; М1, М2, М3 — марки различных огнеупоров; 1 — зерно огнеупорного наполнителя; 2 — спеченная связка; 3 — шлак; 4 — пропитанный слой

мере сравнительного теста изделий из высокоглиноземистых бетонов.

На практике высокоглиноземистые бетоны широко используют для футеровки сталеразливочных ковшей, а также при изготовлении ряда штучных изделий (продувочные и гнездовые блоки, коллекторы и пр.). Как правило, к футеровке и изделиям из высокоглиноземистых бетонов предъявляются высокие требования по эрозионной стойкости. Известно большое количество разных марок бетонов, которые производятся различными фирмами. Однако приводимых данных относительно химического состава бетонов недостаточно для оценки их эксплуатационных показателей. Дополнительную информацию можно получить при проведении тестов на роторной печи.

Для испытаний были изготовлены шесть образцов толщиной 68 мм из разных марок бетонов, которые используют в футеровке сталеразливочных ковшей: 1 — из корундошпинельного низкоцементного тиксотропного бетона (Al_2O_3 94 %, MgO 5 %, CaO 0,4 %); 2 — из корундопериклазового низкоцементного бетона на основе табулярного глинозема с добавкой спеченного периклаза (Al_2O_3 92,5 %, MgO 5,4 %, CaO 1,5 %); 3 — из корундошпинельного низкоцементного бетона на основе табулярного глинозема (Al_2O_3 94 %, MgO 5 %, CaO 1,4 %); 4 — из бетона, аналогичного бетону образца 3, с добавкой микросилики (SiO_2 0,3 %); 5 — из бесцементного бетона на основе корунда, полученного при рециклинге корундовых изделий, с добавкой микросилики и спеченного периклаза (Al_2O_3 92 %, MgO 7 %, CaO 0 %, SiO_2 0,75 %); 6 — из бесцементного бетона на основе табулярного глинозема с добавкой микросилики и спеченного периклаза (Al_2O_3 92 %, MgO 7 %, CaO 0 %, SiO_2 0,75 %). Общий вид образцов показан на рис. 3.

Процесс футерования печи осуществляли следующим образом: предварительно подготовленные образцы (см. рис. 3) собирали в «катушку», которую затем устанавливали в корпус печи, формируя рабочее пространство установки. Зазор между корпусом печи и опытными образцами уплотняли огнеупорным порошком для снижения теплопотерь и расхода теплоносителя, необходимого для проведения эксперимента. Для фиксации катушки устанавливали торцевую крышку и выполняли стяжку для надежной герметизации печи. Собранный корпус печи с экспериментальными образцами укладывали на приводные ролики. Испытания образцов проводили в течение 5 ч при 1650–1660 °С. В качестве источника тепла использовали газокислородную горелку.

Для моделирования эрозионного износа испытуемых образцов был выбран конечный шлак, получающийся в конвертере. Этот шлак обладает повышенными химической агрессивностью и жидкотекучестью, что позволяет интенсифици-

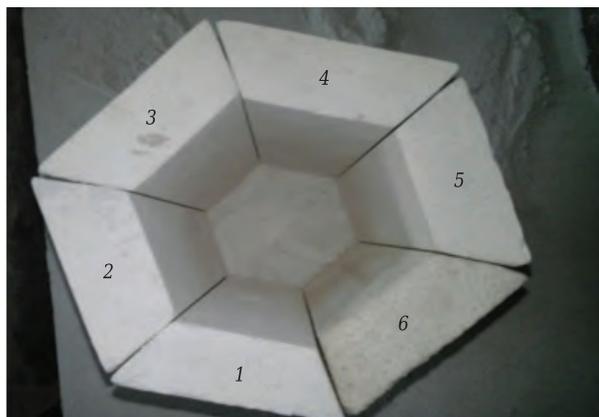


Рис. 3. Общий вид тестируемых образцов 1–6 перед установкой в печь роторного типа

ровать процесс износа огнеупоров и тем самым сократить длительность эксперимента в агрессивной среде. При этом дробленый шлак подавали в рабочее пространство печи определенными порциями. В процессе проведения экспериментов каждые 80–90 мин производили скачивание шлака с его последующим обновлением. Расход шлака на одно испытание составил порядка 4,2 кг. Химический состав применяемого шлака, мас. %: MgO 7,5, SiO_2 18,5, CaO 43,4, $Fe_{общ}$ 22,3, S 0,21, MnO 6,9; основность 2,75.

Для имитации эрозионного воздействия жидкой стали на поверхность огнеупора в объеме внутреннего пространства печи постоянно поддерживали жидкую ванну расплава шлака объемом 190–220 мл. По окончании испытания из печи удаляли весь шлак, и печь остывала на открытом воздухе. После этого демонтировали корпус печи и извлекали испытуемые изделия. Сравнительный анализ износа образцов в роторной печи выполняли по двум основным показателям: величине инфильтрации шлака и степени эрозионного разрушения образца за весь цикл тестирования. Результаты измерений размера эрозии образцов и глубины проникновения шлака в бетон приведены в таблице. Общий вид поперечных сечений образцов показан на рис. 4. Для каждого испытуемого образца выполняли по пять измерений в разных точках сечения. Полученные измерения усредняли. Точность измерений составляла $\pm 0,3$ мм.

Результаты измерений размера эрозии и глубины проникновения шлака в образцы (1–6) бетонных изделий

Показатели	1	2	3	4	5	6
Размер эрозии, мм	16,1	12,2	10,2	9,8	9,7	8,0
Глубина проникновения шлака, мм	1,2	5,8	1,1	2,9	1,2	2,0
Совокупное уменьшение толщины образца, %	25,5	19,5	17,3	21,2	17,6	16,1

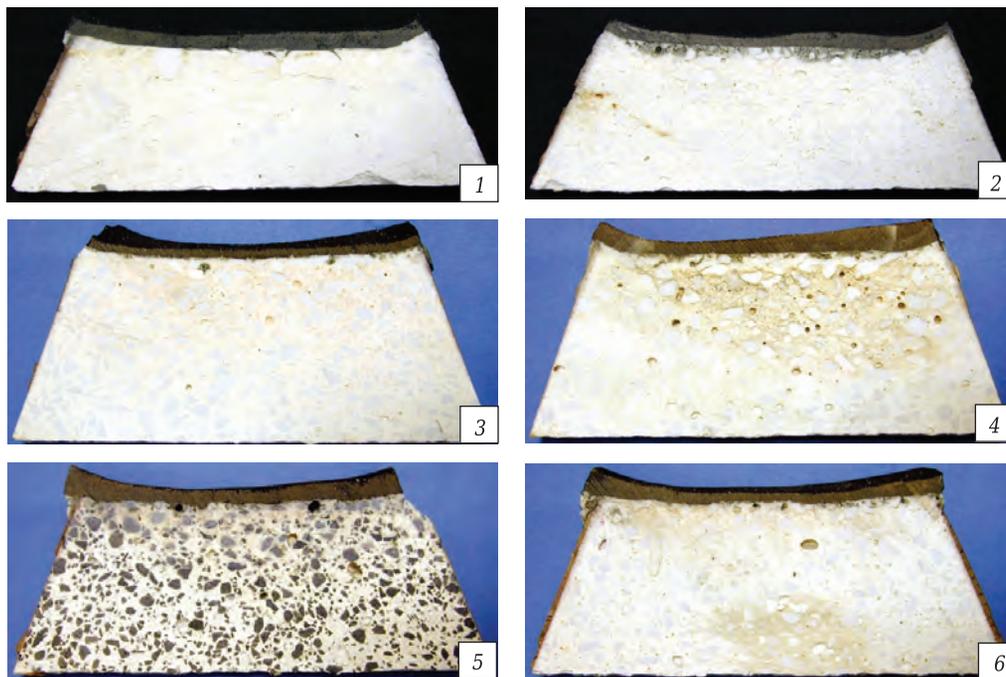


Рис. 4. Общий вид продольных сечений образцов 1–6 из тестируемых бетонов после испытаний в роторной печи

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективной установкой для сравнительной оценки коррозии и эрозии огнеупорных материалов после их службы в тепловых агрегатах является роторная печь, в которой испытываемые образцы, как и в промышленных печах, подвержены целому комплексу воздействий: высокой температуре, циклическим теплосменам при каждом обороте печи (30–200 °С), химическому воздействию компонентов шлакового расплава, механическим нагрузкам вследствие динамических условий испытания (изменение частоты вращения печи из-за порционных загрузок шихты, технологических остановок, настройки горелки и др.) и т. п.

Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Огнеупорная индустрия и изменения / Л. М. Аксельрод // Черная металлургия. — 2017. — № 10. — С. 3–14.
2. **McEwan, N.** The product development and continuous improvement process for refractories in the base metals industry / N. McEwan, R. A. Parry, T. Courtney [et al.] // 6th Southern African Base Metals Conference. — 2011. — P. 443–461.
3. **Аксельрод, Л. М.** Метод определения шлако- и клинкероустойчивости огнеупорных изделий для вращающихся печей / Л. М. Аксельрод, А. Г. Марясев, А. А. Платонов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 4. — С. 59–64.

Разработанная методика тестирования отвечает требованиям к исследовательскому оборудованию, а результаты испытаний могут служить объективной оценкой эффективности применения того или иного огнеупора в качестве футеровочного материала для конкретного плавильного агрегата и конкретного предприятия. Предлагаемый метод позволяет имитировать все основные стадии износа огнеупора, характерные для кампании футеровки, в условиях, максимально приближенных к производственным.

4. **Aksel'rod, L. M.** Method of determining the resistance of furnace refractories to slag and clinker / L. M. Aksel'rod, A. G. Maryasev, A. A. Platonov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 135–140.
4. **Guichard, J. L.** Improvements of corrosion rotary kiln test / J. L. Guichard, B. Collignon, A. Stuppfler [et al.] // 60th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, October 18–19, 2017. — P. 188. ■

Получено 09.01.18
© А. Н. Смирнов, Г. Г. Немсадзе, К. Н. Шарандин,
А. Ф. Тонкушин, Д. В. Рябый, А. Ю. Лизун, 2018 г.

ABSTRACTS

UDC 666.762.32:669.184.124.3

The construction of the refractory lining of the converter with detachable bottom

Puzyrov Yu. A., Rayko V. A., Abakumov V. N., Fokin I. V., Visloguzova E. A., Sushnikov D. V., Kotlyarov A. A., Kimbar S. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 75–77.

The results of pilot-industrial tests of the refractory liner of Vezuvius company for the EVRAZ NTMK converters are presented. In the concept of lining design, an innovative joint is used between the lower cone and the detachable bottom. Ill. 3. Ref. 4. Tab. 1.

Key words: refractory lining, converter, refractory lining design with detachable bottom, periclase-carbon products.

UDC 666.762.32.017:620.193.46./47]:669.046.517

Movement of corrosion of periclase-chromite directly bound refractories in the suction pipe of RH-vacuum

Aksel'rod L. M., Yarushina T. V., Platonov A. A., Migashkin A. O., Anoshkin I. V., Bessol'nikov A. A., Yeroshin M. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 78–88.

The results of studies of refractory products based on the fused periclasechromite after service in the suction pipe of the RH vacuum at two metallurgical plants were reported. At one plant, the branch pipe was operated in contact with slag containing as a homogenizing additive fluorspar with an alumina slag-forming component, on the second with slag, for homogenization, which was used only by fluorspar. The duration of operation is 1550–1800 min. It is established that the depth of infiltration of the slag melt components into the refractory depends on the type of homogenizing additive to the slag in the steel casting ladle. A slag containing a combination of fluorspar with an aluminous slag-forming additive penetrates the microstructure of the refractory to a greater depth, which leads to a change in the initial phase composition. Ill. 10. Ref. 35. Tab. 5.

Key words: RH-vacuum, suction nozzle, periclase-chromite refractories, slag-forming additive, corrosion mechanism.

UDC 549.514.5.002.68:669.056.9

The using of quartz recycled material for the thermal protection coating production

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Valiev N. G., Mikhailitsin A. A., Mikhailitsina O. V., Koryukov V. N. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 89–91.

The composition of the thermal protection coating having the high thermal insulating properties and prolonged fire resistance was developed in the article on base of liquid glass, borosilicate glass micro-spheres and with the addition of the refractory quartz recycled material. The results of the X-Ray and of the energy-dispersive micro-analysis obtained for the recycled quartz material are given. The investigating results are also presented for the heat conductivity and fire-resistance of the developed thermal protection metal coating. Ill. 5. Ref. 5.

Key words: dinas refractories, quartz rocks, Koitash and Dzherdanackthermal protection coating, recycled quartz material, fire resistance.

UDC 546.46-31.046.44.001.5

The investigation of synthetic magnesium oxide sintering

Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Voskretsova E. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 92–95.

The investigating results are reported on the sintering ability of

the synthetic magnesium oxide in the pure state and with the using of various eutectic sintering additives with different background. It was established that the specific precursor for the preparation of both the magnesia oxide and the eutectic sintering additives affects the synthetic magnesium oxide's sintering ability. The best sintering ability was observed in the magnesia hydroxycarbonate-derived magnesia oxide. The most effective turned out to be the sintering additive made out of the natural quartz rock and aluminum and magnesia technical hydroxides. Ref. 23. Tab. 4.

Key words: magnesia oxide, sintering, mechanical activation, eutectic additives, apparent density.

UDC 666.3:546.271'261].017:620.186

Phase composition and microstructure of reactive-bound materials based on boron carbide

Perevislov S. N., Shcherbak P. V., Tomkovich M. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 96–100.

By the method of reaction impregnation with liquid silicon of porous boron carbide-based billets containing different amounts of carbon (0 to 15 wt. %), dense materials ($\rho = 99,6\%$ of the theoretical value) were obtained from the initial B_4C powders with $d_{0,5}$ 90 and 12,5 microns. The phase composition and the microstructure of the material were studied, the presence of the phase of a solid solution of boron carbide in silicon was determined. Ill. 5. Ref. 28. Tab. 3.

Key words: reactive-bound boron carbide (RBBC), reaction sintering, silicizing, secondary silicon carbide.

UDC 546.82'261:66.091

Mechanochemical synthesis of carbide under conditions of vibration treatment of powders of hafnium and soot

Reva V. P., Yagofarov V. Yu., Filatenkov A. E., Nazarenko A. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 101–106.

The results of investigations of mechanoactivation of a mixture of hafnium and soot powders under conditions of intensive vibration treatment using grinding bodies made of VK6 hard alloy and SHKh15 steel are presented. It is shown that the vibration treatment of the initial components leads to a mechanochemical synthesis of hafnium carbide starting from the first seconds of activation. Moreover, in the proposed processing conditions, it is preferable to use steel grinding bodies. Ill. 7. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: vibration treatment, mechanoactivation (MA), hafnium carbide, mechanochemical synthesis.

UDC 666.266.6-127

Methods of the burden materials activation when the foam glass-ceramics manufacturing

Ivanov K. S. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 107–110.

The foam glass-ceramics is produced by means of both the opal-christobalite rock and the sodium hydroxide burning at 850 °C, the methods of the burden materials preparation are presented in the article. The basic properties of the material samples were investigated in relation to the burden's preliminary hydrothermal treatment both under the elevated and atmospheric pressure. The correlation between the methods under investigation and the burden's silicate module change, also the influence of the silicate module's on the material's average density decreasing, as well as the consumption of the most expensive component — the sodium hydroxide were determined. Ill. 5. Ref. 8.

Key words: foam glass-ceramics, opal-christobalite rock, hydrothermal treatment, foam blowing, sodium hydroxide.

UDC 666.3:549.6]:523.9-7

Ceramics based on aluminum titanate synthesized by solar energy

Gulamova D. D., Bakhronov Kh. N., Bobokulov S. Kh., Turdiyev Zh. Sh. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 111–115.

The perspective of the use of solar energy for the development of the technology of synthesis in a melt of multicomponent ceramic materials is shown. Optical-energy parameters of a large solar furnace with a power of 1 MW for the synthesis of materials based on aluminum titanate are presented. The phase and grain compositions of this materials, depending on the rate of cooling of the melt are presented. The possibility of obtaining a two-phase material containing tialite phase and spinel is shown. The positive influence of the spinel phase on the properties of ceramics from the material synthesized by solar energy is established. Ill. 4. Ref. 18. Tab. 2.
Key words: solar energy, large solar furnace (BSP), heat-resistant ceramics based on aluminum titanate, spinel.

UDC 620.22-419.8-033.6.017]536.2+620.169.1(470)(53)

Thermal property and tribological performance of squeezed A359/(SiC + Si₃N₄) hybrid composites

Shalaby E. A. M., Churyumov A., Abou El-Khairb M., Daoud A. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 116–123.

In this study, thermal property and dry sliding wear of A359 matrix hybrid composites produced by squeeze casting technique were investigated. These composites were reinforced with 5, 10 and 15 wt. % (SiC + Si₃N₄) particles. A359/(SiC + Si₃N₄) wear behaviors are accomplished using load rang of 20–60 N and a sliding speed of 2,75 m/s. It was noticed that, A359/(SiC + Si₃N₄) composites have relatively lower thermal conductivity as compared to A359 alloy. However, wear results showed that, A359/(SiC + Si₃N₄) exhibited superior wear resistance in comparison to A359 alloy. Friction Coefficients and contact surface temperatures for A359/(SiC + Si₃N₄) specimens increased as (SiC + Si₃N₄) content increased. Investigations of worn surfaces revealed that A359/(SiC + Si₃N₄) composites were covered up iron oxides, which acted as self lubricant layers. The superior wear resistance of the developed A359/(SiC + Si₃N₄) composites provided a durable material suitable for automotive applications. Ill. 9. Ref. 49.

Key words: particulate composites, thermal conductivity, wear, friction coefficient.

UDC 621.7.029

Micro-arc oxidation method using to form the wear- and corrosion-resistance coating on aluminum

Markov V. A., Bykova A. D., Krasikov A. V., Farmakovskii B. V., Gerashchenkov D. A. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 124–132.

The experimental results are given for the formation of the ceramic aluminum-oxide coatings by means of the micro-arc aluminum oxidation method. The investigation was carried out at the Central Research Scientific Center for Constructional Materials «Prometei» which is the Scientific Nano-technological Hub of the Russian Research Center «Kurchatov Institute». Ill. 13. Ref. 41. Tab. 1.

Key words: micro-arc oxidation (MAO), protection coating, surface treatment, metal hardening, oxide film, gas dynamic cold spray (GDSC), wear-resisting material.

UDC 66.081.6-127:666.798.2]:666.762.091

Formation of the catalytically-active metal-ceramic membrane for the hybrid reactor

Uvarov V. I., Loryan V. E., Borovinskaya I. P., Shustov V. S., Fedotov A. S., Antonov D. O., Tsodikov M. V. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 133–135.

The self-propagating high-temperature synthesis with the deoxidizing phase was used to prepare the porous metal-ceramic membranes out of the powder mix the nickel oxide, cobalt oxide and aluminum. The catalytically-active membranes were obtained which had the ultra-dispersive structure composed of the nickel and cobalt nano-particles as large as 10–20 nanometers. Ill. 5. Ref. 5.

Key words: metal-ceramic membrane, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ceramics, nano-particles, hybrid catalytic-membrane reactor.

UDC 666.3:620.22-419.8]:486.001.5

The comparative analysis of the ZrO₂-SiO₂ and of the ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ fibrous composite materials properties

Balinova Yu. A., Buchilin N. V., Babashov V. G. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 136–140.

The strength, the morphology and phase composition of the ceramic composite system based on both the tetragonal ZrO₂-fiber and the matrix containing various amounts of SiO₂ and Al₂O₃ were investigated in the article. It was demonstrated that the Al₂O₃ content within 0 and 20 wt. % promotes both the dispersive-strengthened structure formation and the material's ultimate bending strength increasing. The material's strength decreasing with the further increase of Al₂O₃ content is stipulated by the coming up shortage of SiO₂ and the lack of sintering between Al₂O₃ and mullite. The structure and phase composition features are shown for the ZrO₂-fibers-based composite with various Al₂O₃ : SiO₂ ratio in the matrix. Ill. 4. Ref. 25.

Key words: ceramic composite materials (CCM), discontinues ZrO₂ fiber, SiO₂ matrix, sol-gel precursors.

UDC 666.76.017:666.11-404

Corrosion resistance of refractories in the melt of lead-niobium glass

Sokolov V. A., Gasparyan M. D. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 141–144.

It is shown that chromium-containing refractories with more than 80 % Cr₂O₃ are the most corrosion-resistant in the melt of leaded-boron glass at 1440 °C. Along with high corrosion resistance, fused high-chromium refractories are able to provide the specified electrophysical properties of glass obtained by contact with chromium refractory. These data indicate the possibility of replacing the platinum melting equipment with a small-sized glass bath of glass melting furnace with high-chromium refractories in the production of lead-free glass. Ill. 4. Ref. 4. Tab. 2.

Key words: lead glass, sital, platinum crucible, corrosion resistance, chromium-containing refractories, glass melting furnace.

UDC 666.76.017:620.193.93]:66.041.57

Rotor kiln for the comparative evaluation of the thermal units' refractories

Smirnov A. N., Nemsadze G. G., Sharandin K. N., Tonkushin A. F., Ryabii D. V., Lizun A. Yu. // *New Refractories*. — 2018. — No 4. — P. 145–148.

The results are presented for the refractory concretes which have been brought to the comparative tests in the laboratory-size rotary kiln, provided that the kiln could simulate the conditions which actually take place during operation in the thermal units. This allows to foretell equitably the efficiency of the various refractories' application as the lining material in the thermal unit of any kind. Also it is possible to carry out the dynamical investigation of the refractories of any kind in the course of the single experiment and thus to get the comparative analysis data in the specific corrosion environment. Ill. 4. Ref. 4. Tab. 1.

Key words: refractories, rotary kiln, lining wear, comparative analysis, erosion resistance.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Использование в библиографическом списке DOI обязательно. На труднодоступные источники просьба не ссылаться. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

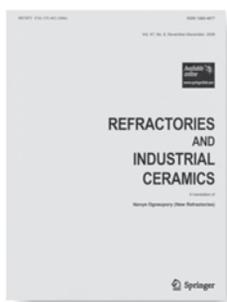
- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.
 - **Список ресурсов**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
 - **Политика в отношении исследовательских данных**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.
 - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.
 - **List of Repositories**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>
 - **Research Data Policy**
<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used. Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.
 - **DataCite** <https://www.datacite.org/>«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at researchdata@springernature.com. 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