



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

4

АПРЕЛЬ 2019

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 10.04.19. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Шарандин К. Н., Немсадзе Г. Г., Смирнов А. Н., Джоджуа Р. А., Рябый Д. В. Совершенствование технологии горячего ремонта футеровки конвертера с использованием разработанной магнезиальной массы марки GIR-RB-X компании GIR-ENGINEERING.....3

Гуляева А. В. Оптимальные процессы факельного торкретирования и эффективные торкрет-массы для горячего ремонта агрегатов цветной металлургии.....8

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Апалькова Г. Д. Расширение сырьевой базы в производстве графитированных огнеупоров.....13

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Шестаков В. С., Доможиров Д. В. Решение проблемы пылеобразования керамзитового щебня.....17

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 3. Российские производители алюмооксидной керамики.....20

Эвайс Эмад М., Байуми Ибрагим М. И. Влияние герцининовой шпинели на технологические свойства магнезиальнокальцийциркониевых изделий для футеровки вращающихся цементных печей.....29

Сое Кхин Маунг, Попова Н. А., Лукин Е. С. Композиционная керамика на основе карбида кремния.....38

Шмурадко В. Т., Пантелеенко Ф. И., Реут О. П., Руденская Н. А., Григорьев С. В., Пантелеенко А. Ф. Техническая керамика: материалы-изделия, принципы формирования состава – структуры и свойств.....41

Абдрахимов В. З. Получение легковесного огнеупора на основе отходов цветной металлургии и нефтедобычи.....46

Вдовин К. Н., Ряхов А. А., Пивоварова К. Г., Точилкин В. В. Особенности определения температуры плавления шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали.....51

Аверичев О. А., Прокопец А. Д., Столин П. А. Структурообразование слоистых керамических материалов Ti/Ti-Al-C, полученных методом свободного СВС-сжатия.....57

Щербakov А. В., Щербakov В. А., Баринov В. Ю., Вадченко С. Г., Линде А. В. Влияние механического активирования реакционной смеси на формирование микроструктуры композитов ZrB₂-CrB, полученных электротепловым взрывом под давлением.....61

Кузин В. В., Григорьев С. Н. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 2.....65

ЭКОЛОГИЯ

Гольцов А. Б., Логачев К. И., Аверкова О. А., Ткаченко В. А. Моделирование пылевоздушного течения вблизи вращающегося дискового цилиндра-отсоса.....70

Abstracts.....76

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Sharandin K. N., Nemsadze G. G., Smirnov A. N., Jodjua R. A., Ryaby D. V. Improving the hot-repair technology for lining a converter using GIR-RB-X developed magnesia mass of the company GIR-ENGINEERING.....3

Gulyaeva A. V. Optimum flame gunning processes and effective gunning mass for hot repair of non-ferrous metallurgy units.....8

RAW MATERIALS

Apalkova G. D. Expansion of raw materials in the production of graphite refractories.....13

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov S. Ya., Valiev N. G., Shestakov V. S., Domozhirov D. V. Solving the problem of the formation of dust of expanded clay rubble.....17

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Abyzov A. M. Aluminium oxide and alumina ceramics (the Review). Part 2. Russian manufacturers of alumina ceramics.....20

Ewais Emad M. M., Bayoumi Ibrahim M. I. Hercynite spinel effectson the technological featuresof MCZ composite brick used for RCK lining.....29

Soe Khin Maung, Popova N. A., Lukin E. S. Silicon carbide composite ceramics.....38

Shmuradko V. T., Panteleenko F. I., Reut O. P., Rudenskaya N. A., Grigoriev S. V., Panteleenko A. F. Technical ceramics: materials-products, principles of formation of composition – structure and properties.....41

Abdrakhimov V. Z. Production of light-weight refractories based on non-ferrous metallurgy and oil production wastes.....46

Vdovin K. N., Ryakhov A. A., Pivovarova K. G., Tochilkin V. V. Features of determining the melting temperature of slag-forming mixtures for continuous casting of steel....51

Averichev O. A., Prokopets A. D., Stolín P. A. Structure formation of Ti / Ti-Al-C layered ceramic materials obtained by the method of free SHS-compression.....57

Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu., Vadchenko S. G., Linde A. V. The effect of mechanical activation of the reaction mixture on the formation of the microstructure of ZrB₂-CrB composites obtained by electrothermal explosion under pressure.....61

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N. The designing of the ceramic-bladed end milling cutter with regard to their strain-stress behavior for the innovation engineering processes. The choice of ceramics. Part 2.....65

ECOLOGY

Goltsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. Simulation of dust-air flow near a rotating disk cylinder suction unit.....70

Abstracts.....76

К. Н. Шарандин¹, Г. Г. Немсадзе², д. т. н. А. Н. Смирнов³,
Р. А. Джоджуа², Д. В. Рябый¹ (✉)

¹ Компания GIR-ENGINEERING Ltd, г. Днепр, Украина

² ПАО «ЗНВКИФ» «General Investment Resources», г. Киев, Украина

³ Физико-технологический институт металлов и сплавов
НАН Украины, г. Киев, Украина

УДК 666.76.001.8

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ГОРЯЧЕГО РЕМОНТА ФУТЕРОВКИ КОНВЕРТЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗРАБОТАННОЙ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ МАССЫ МАРКИ GIR-RB-X КОМПАНИИ GIR-ENGINEERING

Выполнен анализ методов горячего ремонта участков опережающего износа рабочей футеровки конвертеров. Разработана методика оценки качества саморастекающейся магнезиальной подварочной массы на лабораторной печи роторного типа. Разработана ремонтная масса марки GIR-RB-X на основе вторичного сырья, позволяющая эффективно восстанавливать участки огнеупорной футеровки конвертера, подверженные опережающему износу. Проведены промышленные испытания саморастекающейся магнезиальной ремонтной массы на футеровках большегрузных конвертеров в условиях ПАО ДМК и ЧАО «МК «Азовсталь». Компанией GIR-ENGINEERING Ltd организовано серийное производство массы марки GIR-RB-X в ПАО КрОЗ.

Ключевые слова: конвертер, футеровка, магнезиальная масса, роторная печь, адгезия.

Одной из важнейших стратегий развития технологии конвертерного производства стали является достижение высокой стойкости рабочей футеровки, что соответствует минимальным удельным затратам на огнеупоры и исключает простои, связанные с ремонтами [1, 2]. Выбор оптимальной системы контроля футеровки в течение кампании формируется из технологических требований с целью снижения удельных затрат [3–5]. Оценивая перспективы развития рынка огнеупоров для сталеплавильного комплекса Украины, можно предположить дальнейшее развитие тенденций к снижению удельного расхода огнеупоров на 1 т стали за счет повышения эксплуатационной стойкости футеровок конвертеров. Об этом свидетельствуют показатели стойкости в Европе, Японии, Китае и США, в 1,5–2,0 раза и более превосходящие средние показатели, достигнутые в Украине.

Современные технологии позволяют осуществлять горячие ремонты футеровки конвертера без вывода ее из эксплуатации в ходе

рабочей кампании. Основные способы восстановления огнеупоров: торкретирование (полусухое, факельное), подварка (формованными изделиями, массами), раздувка конечного (модифицированного) шлака азотом [6–8]. Такие методы, как правило, непродолжительные (5–35 мин) и при значительной эффективности не нарушают ритмичность производственного процесса.

Известно, что огнеупорная кладка конвертера подвержена неравномерному износу. Это обусловлено целым рядом факторов, основными из которых являются коррозионное воздействие шлака и эрозийное воздействие циркуляционных потоков газо-шлако-металлической эмульсии. Ввиду особенностей гидродинамики конвертерного процесса [9, 10] и специфики его цикличности (завалка – пробоотбор – слив), т. е. постоянного кантования агрегата с продуктами плавки, формируются зоны опережающего износа футеровки. В основном это зоны нижнего конуса, цапф, слива и летки. Схема зональной кладки конвертера и пример топографии неравномерного износа футеровки показаны на рис. 1.

Существуют два основных метода ремонта наиболее сложных участков опережающего износа футеровки (зоны цапф и летки) — торкретирование (полусухое, факельное) и подварка саморастекающейся массой. Торкретирование осуществляется с использованием специально-



Д. В. Рябый

E-mail: dmitriy.ryabiy@gir.ua

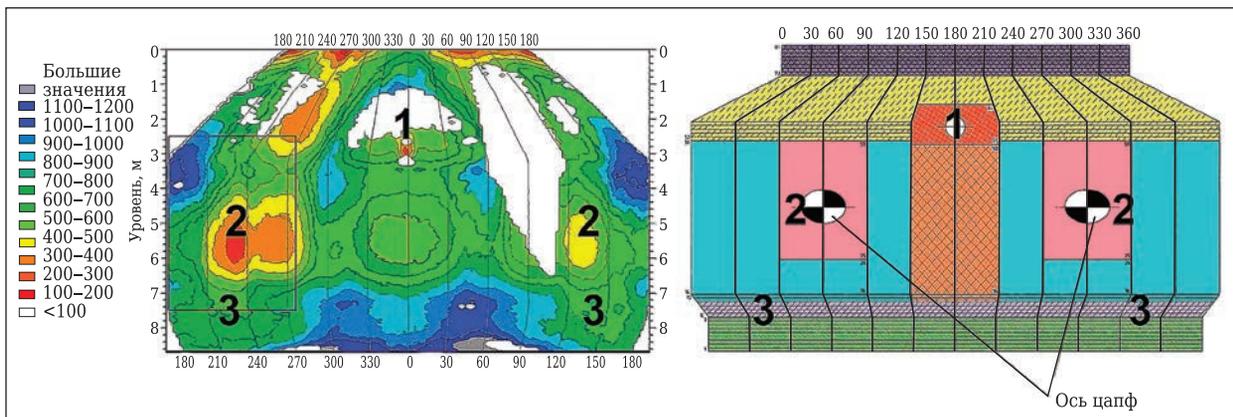


Рис. 1. Зональная футеровка 350-т конвертера (а) и пример неравномерности износа зон (б): 1 — летки; 2 — цапф; 3 — нижнего конуса. Цвет на топографии — остаточная толщина футеровки: синий — max, красный — min

го оборудования, требующего подготовки и настройки перед операцией, что влечет за собой значительные временные затраты (до 30–50 мин), нарушающие производственный график. Зачастую экономия времени (сокращение выдержки, снижение расхода массы) на подобной операции негативно влияет на качество ремонта и снижает стойкость восстановленного участка. Подварка — это способ восстановления наиболее изношенного локального участка футеровки конвертера саморастекающимися магнезиальными массами. Он является наиболее перспективной альтернативой торкретированию, так как не требует специального оборудования и подготовки персонала. Конвертер после слива продуктов плавки кантуется в сторону слива или завалки, в зависимости от зоны износа. Саморастекающаяся подварочная масса забрасывается на ремонтируемый участок вручную либо из ломозавалочного совка. За счет своих специфических свойств подвижности в температурном интервале спекания масса равномерно заполняет место износа. При определенной выдержке (10–20 мин) материал спекается в прочный огнеупорный конгломерат и приваривается к футеровке с образованием так называемой латки — подварки. Производство магнезиальной подварочной массы на базе недефицитных вторичных ресурсов Украины и ближнего зарубежья представляется весьма рентабельным.

Компанией GIR-ENGINEERING проведен детальный анализ рынка вторичного магнезиального сырья Украины, подходящего для производства саморастекающейся подварочной массы. Основные шихтовые материалы для разработки и производства массы — лом периклазовых, периклазоуглеродистых, периклазохромитовых изделий. Подобные материалы представлены на рынке в достаточном количестве, а также являются техногенными отходами металлургических предприятий, нуждающимися в утилизации.

На основании доступной отечественной сырьевой базы специалистами компании GIR-

ENGINEERING разработана рецептура саморастекающейся подварочной магнезиальной массы марки GIR-RB-X. Основными качественными показателями разработанной массы являются:

- гранулометрический состав (фракции мельче 8 мм), подобранный специально для обеспечения максимально плотной укладки зерновой составляющей после спекания;
- химический состав (содержание MgO 80–85 мас. % на прокаленное вещество, обеспечивающее максимальную эрозионную стойкость после спекания);
- связующие компоненты (смесь органических и неорганических смол, кислот и солей), обеспечивающие жидкоподвижность массы в заданном интервале температур, регулирующие время спекания, придающие заданную механическую прочность конгломерату.

Разработана методика для проверки и оптимизации физико-химических свойств подварочной массы. Эксперимент проводили в нагревательной печи роторного типа [11]. Схема и внешний вид экспериментальной установки представлены на рис. 2.

Методика экспериментальных исследований была разделена на три этапа. *Первый этап* — подготовка огнеупоров к операции подварки. В полости печи расплавляли шлакометаллическую эмульсию. Температура жидкой ванны 1630 °С. Принудительный износ внутреннего пространства осуществлялся вращением печи вокруг своей оси с частотой 10–12 об/мин. Неравномерности износа внутреннего пространства добивались наклоном печи относительно горизонтальной оси. Продолжительный контакт рабочей поверхности со шлакометаллической эмульсией (3,5 ч) имитировал эрозионный и коррозионный износ периклазоуглеродистой футеровки с инфильтрацией жидких продуктов плавки в огнеупор, что в достаточной степени соответствовало механизмам износа в реальных условиях конвертерной плавки.

Второй этап — заполнение ремонтной массой зоны опережающего износа, т. е. подварка

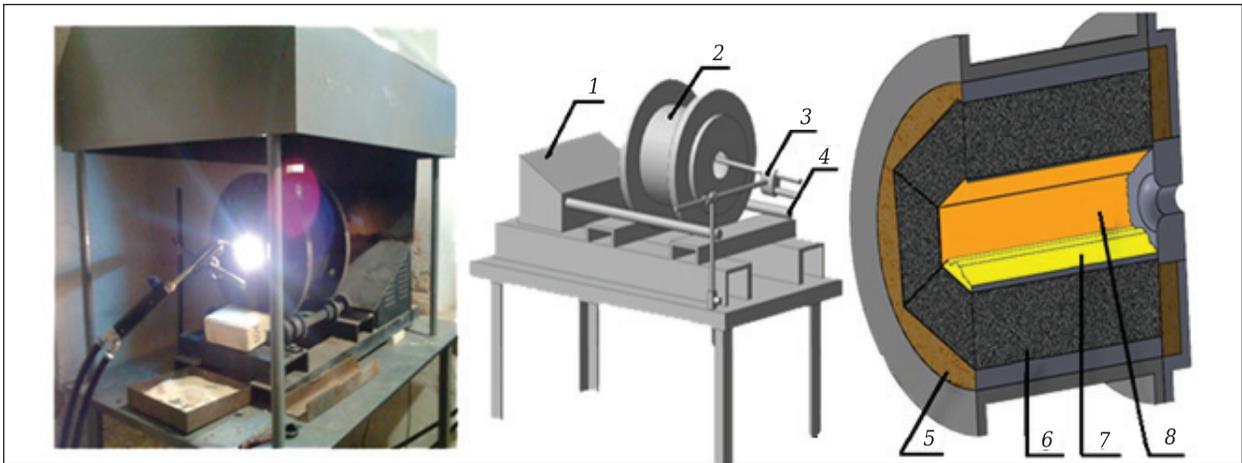


Рис. 2. Общий вид (а) и схема установки (б, в) экспериментального стенда печи роторного типа: 1 — двигатель; 2 — корпус печи; 3 — газовой-кислородной горелки; 4 — приводной вал; 5 — теплоизоляция; 6 — периклазоуглеродистая футеровка (конвертерные огнеупоры); 7 — подварочная масса марки GIR-RB-X; 8 — рабочая поверхность огнеупора (пропитка продуктами плавки)

изношенной зоны разработанной массой GIR-RB-X (рис. 3). Перед засыпкой массы в полость печи продукты плавки сливали. Температура рабочего пространства после слива плавки составляла 1450 °С. Массу подавали по течке во внутреннее пространство на изношенный участок футеровки. Расход массы на операцию составил 0,5 кг. Проверку подвижности массы оценивали при вращении печи вокруг горизонтальной оси реверсом в две стороны на 45 град. Заполнение изношенного участка происходило равномерно, без преждевременного спекания массы. Затем печь возвращали в исходное положение и выдерживали в течение 15 мин до полного прогрева навески и спекания (рис. 4, а). Степень адгезии массы после спекания к поверхности оценивали вращением печи вокруг горизонтальной оси. Масса спеклась в плотный монолит с футеровкой, не осыпалась и не отслаивалась.

Третий этап — повторный разогрев печи до рабочей температуры 1630 °С для испытания эрозионной и коррозионной стойкости подварочной массы. После оценки адгезионных свойств и скорости спекания рабочее пространство повторно разогревали до температуры конвертерной плавки. При этом в рабочее пространство загружали новые порции металла и шлака до формирования жидкоподвижной ванны (1/3 внутреннего объема печи) 4–5 кг. Непрерывное вращение печи с шлакометаллической эмульсией продолжалось в течение 1 ч для имитации эрозионного и коррозионного износа конгломерата подварки. Далее продукты плавки вновь сливали из печи. Внешний вид и остаточное количество подварочной массы после повторного разогрева и износа шлакометаллической эмульсией показаны на рис. 4, б. После качественной оценки поведения подварочной массы, степени



Рис. 3. Магнезиальная ремонтная масса марки GIR-RB-X (экспериментальный образец)

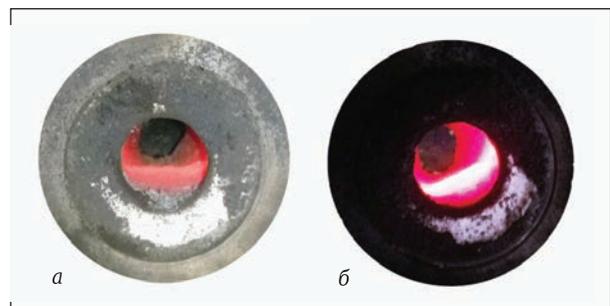


Рис. 4. Равномерное заполнение изношенного участка (а) и подварка после повторного разогрева и эрозионно-коррозионного износа (б)

ее адгезии к периклазоуглеродистому кирпичу, времени спекания и коррозионно-эрозионной устойчивости печь охлаждали до комнатной температуры. Далее футеровку демонтировали и отделяли навеску спеченной массы от поверхности огнеупора.

После механической подготовки образца подварки-конгломерата производили замер предела прочности при сжатии на лабораторном прессе. Данный параметр составил 38,5 МПа, что в полной мере удовлетворяет производствен-

ным требованиям и соответствует показателю зарубежных аналогов. Образец подварочной массы имеет плотную структуру, что также подтверждается количеством крупных фрагментов после разрушения на прессе (рис. 5).

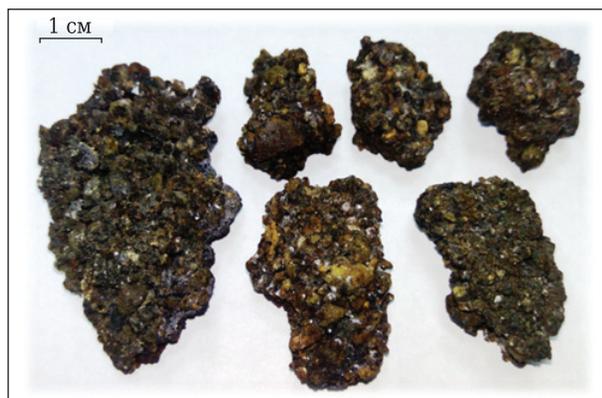


Рис. 5. Образец конгломерата массы марки GIR-RB-X после разрушения на прессе

На производственной площадке компании GIR-ENGINEERING в условиях ПАО КрОЗ получена опытная партия магнезиальной подварочной массы марки GIR-RB-X в количестве 10 т. Физико-химические показатели магнезиальной подварочной массы марки GIR-RB-X представлены в таблице. Основным компонентом при производстве массы являлось вторичное сырье, т. е. отходы металлургического (бой периклазового, периклазоуглеродистого и периклазохромитового кирпича) и огнеупорного производства. Компания GIR-ENGINEERING располагает специально оборудованной линией для производства сухих смесей, включающей в себя бункерную эстакаду (16 бункеров), шнековую систему подачи и автоматического дозирования, а также смесители принудительного действия типа Eirich (рис. 6).

По состоянию на конец 2018 г. проведены промышленные испытания массы GIR-RB-X в условиях двух металлургических комбинатов

Основные физико-химические свойства массы марки GIR-RB-X

Показатель	Норма для марки GIR-RB-X	Методы контроля
Массовая доля общей влаги W , %, не более	5	ГОСТ 22939.2
Гранулометрический состав, мм	<8	ДСТУ 3210
Массовая доля, %:		
MgO, не менее	75	ДСТУ 3305.8 (ГОСТ 2642.8)
C, не менее	10	ГОСТ 23581.9
Предел прочности при сжатии (после спекания 1600 °C), МПа, не менее	35	ГОСТ 4071.1-94



Рис. 6. Технологическая линия компании GIR-ENGINEERING по производству сухих огнеупорных смесей

ПАО ДМК и ЧАО «МК «Азовсталь» в количестве 3 т на каждом, результаты которых показали, что подварочная масса при попадании на футеровку конвертера возгоралась, после выдержки спекалась; удельный расход подварочной массы составил 0,089 кг/т при нормативном 0,092 кг/т. Отмечена удовлетворительная адгезия материала к рабочему слою футеровки и равномерность образования подварочного конгломерата. Стойкость подварочного слоя, выполненного с использованием массы марки GIR-RB-X, составила 30 плавов, что соответствует стойкости базовых поставщиков. Масса марки GIR-RB-X рекомендована к использованию в условиях ЧАО «МК «Азовсталь» и ПАО ДМК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании доступной отечественной сырьевой базы специа-

листами компании GIR-ENGINEERING разработана рецептура саморастекающейся, подварочной магнезиальной массы марки GIR-RB-X, а также методика для проверки и оптимизации ее физико-химических свойств, включающая три основных этапа: подготовку огнеупорных образцов к операции подварки, заполнение ремонтной массой зоны опережающего износа (операция подварки), испы-

тание эрозивной и коррозионной стойкости подварочной массы.

Проведены промышленные испытания массы в условиях ПАО ДМК и ЧАО «МК «Азов-сталь» в количестве 3 т. Результаты испытаний положительны, использование массы рекомендовано, о чем свидетельствуют соответствующие заключения предприятий.

Библиографический список

1. **Смирнов, А. Н.** Перспективы развития рынка огнеупоров для сталеплавильного комплекса Украины / А. Н. Смирнов // *Металлургический компас. Украина - Мир.* — 2010. — № 4. — С. 16–23.
2. **Аксельрод, Л. М.** Развитие производства огнеупоров в мире и в России, новые технологии / Л. М. Аксельрод // *Новые огнеупоры.* — 2011. — № 3. — С. 106–120.
3. **Сердюков, А. А.** Современная футеровка для крупных кислородных конвертеров / А. А. Сердюков, А. Ф. Тонкушин, А. Н. Смирнов // *Металлы и литье Украины.* — 2010. — № 9/10. — С. 4–7.
4. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки конвертеров: огнеупоры, технологические приемы / Л. М. Аксельрод, А. П. Лаптев, В. А. Устинов, Ю. Д. Геращук // *Металлы и литье Украины.* — 2009. — № 1/2. — С. 9–15.
5. **Немсадзе, Г. Г.** Повышение стойкости футеровки кислородных конвертеров: монография / Г. Г. Немсадзе, К. Н. Шарандин. — Донецк: GIR-INTERNATIONAL - Норд Пресс, 2014. — 135 с.
6. **Смирнов, А. Н.** Повышение стойкости футеровки и совершенствование методов обслуживания современных большегрузных конвертеров / А. Н. Смирнов, А. Ф. Тонкушин, А. А. Сердюков, К. Н. Шарандин // *Бюл. научно-технической и экономической информации. Черная металлургия.* — 2012. — № 6. — С. 26–30.
7. **Смирнов, А. Н.** Моделирование элементов процесса нанесения гарнисажного покрытия на рабочий слой футеровки конвертера / А. Н. Смирнов, К. Н. Ша-

рандин, А. Ю. Лизун // *Изв. вузов. Черная металлургия.* — 2012. — № 11. — С. 43–48.

8. **Шарандин, К. Н.** Технология раздувки конечного шлака азотом в большегрузных конвертерах с использованием магнезиального модификатора / К. Н. Шарандин // *Металл и литье Украины.* — 2018. — № 5/6. — С. 19–26.

9. **Смирнов А. Н.** Физическое моделирование металла в конвертере с комбинированной продувкой / А. Н. Смирнов, Е. Н. Лебедев, К. Н. Шарандин // *Изв. вузов. Чёрная металлургия.* — 2010. — № 9. — С. 23–27.

10. **Смирнов, А. Н.** Физическое моделирование взаимодействия встречных газовых струй при комбинированной продувке в конвертере / А. Н. Смирнов, Е. Н. Лебедев, К. Н. Шарандин [и др.] : сборник. Инновационные способы внепечной обработки стали и чугуна. Донецк, 2011. — С. 176–181.

11. **Смирнов, А. Н.** Роторная печь для сравнительной оценки эрозивной стойкости огнеупорных изделий тепловых агрегатов / А. Н. Смирнов, Г. Г. Немсадзе, К. Н. Шарандин [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 145–148.

Smirnov, A. N. Rotary furnace for comparative evaluation of heating unit refractory object erosion resistance / A. N. Smirnov, G. G. Nemsadze, K. N. Sharandin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 227–230. ■

Получено 16.01.19

© К. Н. Шарандин, Г. Г. Немсадзе, А. Н. Смирнов, Р. А. Джоджуа, Д. В. Рябый, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

THERM PROCESS



Thermoprocess 2019 — международная выставка и симпозиум по оборудованию и технологиям термической обработки

25–29 июня 2019 г.

Messe Düsseldorf, г. Дюссельдорф, Германия

Тематика

- термическая обработка (обжиг, кальцинация, прокаливание, спекание, агломерация)
- плавка, литье (обработка в жидкой фазе)
- нагрев, термическая и поверхностная обработка
- покрытие, присоединение, соединение
- технологии термической переработки и обезвреживания отходов
- термические процессы под защитным и реакционным газом
- выработка тепла
- термическое оборудование для регенерации ценных веществ и термическое дожигание

www.thermoprocess.de

УДК 666.762.32-484.2.017:620.178.16

ОПТИМАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФАКЕЛЬНОГО ТОРКРЕТИРОВАНИЯ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ТОРКРЕТ-МАССЫ ДЛЯ ГОРЯЧЕГО РЕМОНТА АГРЕГАТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Исследованы процесс факельного торкретирования и применяемые торкрет-массы в черной металлургии. Проведены исследования, направленные на повышение стойкости футеровки агрегатов цветной металлургии с помощью ремонта футеровки без остановки агрегатов методом факельного торкретирования. Разработана специальная торкрет-масса с учетом специфических условий службы футеровки данных агрегатов. Установлено, что для понижения температуры необходимо вводить в торкрет-массу легкоплавкий компонент или термитную смесь, работающую по принципу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Создана конструкция торкрет-установки с учетом свойств торкрет-масс. Испытания новых торкрет-установок, торкрет-масс на комбинатах цветной металлургии показали увеличение стойкости футеровок в 1,8–2,5 раза.

Ключевые слова: термостойкость, горячий ремонт, факельное торкретирование, периклазохромит, кварцит, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

К мерам по повышению стойкости футеровки металлургических агрегатов относят создание технологий высокостойких огнеупоров (плавнелитых, термостойких и др.), разработку пространственных форм огнеупоров, сокращающих количество швов в футеровке, а также применение изделий с регулируемой пористостью. Применение различных защитных покрытий (на основе фосфатных связок, коксика), пропитка изделий шлако-штейновыми или металлическими расплавами, угольным пеком. Все эти меры требуют полной остановки агрегатов, что вызывает деформацию футеровки из-за температурного скачка и большие затраты на проведение ремонтных работ.

Малозатратным процессом восстановления футеровки, особенно ее локальных участков, является торкретирование. В черной металлургии применяется мокрое (торкрет-масса влажностью до 20 %), сухое (влажность массы менее 10 %) и горячее (факельное) торкретирование. Два первых способа включают необходимость остужать футеровку до 100 °С и большую потерю массы при нанесении. Эти недостатки исключены при факельном торкретировании.



А. В. Гуляева

E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

При нанесении торкрет-покрытия огнеупорный порошок подается в высокотемпературный факел, в котором за короткий промежуток времени (ограниченный длиной факела и расстоянием от торкрет-фурмы до футеровки теплового агрегата, разогретой до температуры выше 1500 °С) частично или полностью расплавляется и в пластичном состоянии с большой скоростью внедряется в футеровку. Толщина торкрет-покрытия определяется высотой локального износа футеровки или временем торкретирования. Процессы формирования торкрет-покрытия должны проходить быстро, так как горячий ремонт футеровки ограничен во времени и составляет 15–20 мин. Расплавление частиц происходит за доли секунды, поэтому необходимо, чтобы они имели размеры менее 90 мкм, а температура в факеле была выше 2000 °С. Когда частицы уже находятся непосредственно в покрытии, на них еще некоторое время воздействуют факел и другие раскаленные частицы. Пока торкрет-покрытие остывает до температуры рабочей поверхности футеровки, в нем протекают процессы минералообразования, фазовые переходы и спекание, которые идут в жидкой фазе или в ее присутствии.

Медеплавильные конвертеры характеризуются относительно невысокой температурой процесса — около 1300–1250 °С, а температура рабочей поверхности футеровки после слива шлака и черновой меди еще ниже — 1200–1100 °С. Кроме того,

поверхность футеровки покрыта слоем шлака и магнетитового гарнисажа ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) толщиной до 20–30 мм, что вносит дополнительные сложности в процессе торкретирования. Футеровка выполняется огнеупорами ПХС (периклазохромитовыми), ХПТ (хромитопериклазовыми термостойкими) и ХП (хромитопериклазовыми), основная фаза которых — периклаз, а следовательно, и торкрет-масса для ремонта футеровки должна быть на основе периклаза. Чистый периклаз имеет очень высокую температуру плавления (2825 °С), поэтому в торкрет-массу помимо MgO нужно вводить компоненты, снижающие температуру образования жидкой фазы. Эти компоненты должны отвечать следующим требованиям: температура плавления 1600 °С, способность растворения в MgO , температура плавления продуктов растворения спекающегося компонента в MgO выше 1700 °С и отсутствие их разрушения при охлаждении покрытия, высокая скорость растворения спекающегося компонента, его низкая стоимость и отсутствие дефицита. Интенсивность спекания при заданном вещественном составе торкрет-порошка зависит от температуры поверхности. При торкретировании она должна быть не ниже температуры начала деформации данной торкрет-массы. Поэтому перед торкретированием поверхность футеровки медеплавильных конвертеров необходимо нагревать выше 1500 °С, что усложняет процесс и ведет к дополнительным затратам энергии. Кроме того, разогрев поверхности необходим, чтобы удалить гарнисаж и слой шлака с футеровки.

В газовую струю подают одновременно топливо (твердое, жидкое или газообразное), воздух, обогащенный кислородом, и огнеупорный порошок. В зависимости от вида топлива различают жидкостное факельное торкретирование (топливом служит керосин), газовое (топливо — природный газ) и твердоугольное (топливо — угольная пыль). При горении топлива образуется факел. При факельном торкретировании в кислородной струе природного газа или керосина торкрет-порошок образует на поверхности прочный и плотный слой (можно получить слой пористостью примерно 3 %). Однако такой слой часто оказывается нетермостойким, трескается и даже частично отслаивается. При введении в факел 20–30 % коксовой пыли торкрет-слой получается пористым, более термостойким, при этом менее прочным, поскольку кокс не успевает сгореть за время полета частиц от среза торкрет-фурмы до стенки и процесс горения продолжается в торкрет-слое. На месте сгоревших частиц кокса остаются поры. Пористость торкрет-слоя в начальный момент зависит от того, какая часть топлива сгорает в факеле, а какая в торкрет-слое, далее происходят процессы спекания, обуславливающие понижение пористости и повышение прочности.

Внедрение технологии факельного торкретирования на заводах черной металлургии позволило сократить время ремонта тепловых агрегатов, увеличить коэффициент их использования, уменьшить долю ручного труда и расход изделий. В цветной металлургии факельное торкретирование в широком масштабе не применяется. Попытки применения факельного торкретирования фурменного пояса конвертеров были проведены на ПАО «Комбинат Южуралникель» и Усть-Каменогорском металлургическом комплексе, но они не дали положительных результатов из-за низкой стойкости получавшегося торкрет-слоя. В то же время из зарубежной практики известно, что технология факельного торкретирования внедрена на заводе Corpet Cliff фирмы INCO Metals (Канада) для ремонта футеровки вращающихся конвертеров с верхней продувкой для плавки медно-никелевых и сульфидных материалов. В результате стойкость футеровки увеличилась с 25 до 34–36 сут и снижился расход огнеупоров.

Факторами, сдерживающими применение факельного торкретирования агрегатов медно-никелевого производства, являются наличие на футеровке шлако-штейнового гарнисажа, относительно низкая температура технологического процесса, высокая температура плавления торкрет-масс, используемых при факельном торкретировании в агрегатах черной металлургии, а также конструктивные особенности агрегатов со сложным допуском к месту износа футеровки, наличие многочисленных технологических отверстий (фурмы конвертеров). По этим причинам для агрегатов цветной металлургии прямой перенос опыта черной металлургии неприемлем. Проведены исследования по разработке технологии факельного торкретирования применительно к тепловым агрегатам медно-никелевой подотрасли, в которых идет резко дифференцированный износ футеровки: конвертерам, где фурменный пояс выгорает в 3–4 раза быстрее остальной футеровки; руднотермическим печам, где шлаковый пояс выгорает в 2–3 раза быстрее остальной футеровки; своды электропечей в области электродных отверстий.

Исследовательские работы проводили в двух направлениях: нанесение высокотемпературной торкрет-массы (температура плавления 2300 °С) с предварительным разогревом футеровки с полным оплавлением гарнисажа и удалением шлаков из пропитанной части огнеупоров; частичное оплавление гарнисажа при 1200–1300 °С и нанесение торкрет-массы с введением легкоплавких добавок, химически однородных с пропитанной частью футеровки, имеющих температуру плавления 1400–1500 °С. Лабораторные испытания, проведенные на опытном стенде ООО «Институт Гипроникель», показали, что при нагревании огнеупора от 1000 (температу-

ра слива металла в агрегатах цветной металлургии) до 1800 °С (температура, необходимая для спекания высокотемпературной торкрет-массы) наблюдалось разрушение огнеупора из-за возникновения термонапряжений, а при нанесении высокотемпературной торкрет-массы на огнеупор с температурой 1000–1200 °С наблюдалось ее отслаивание ввиду разности ТКЛР огнеупора и торкрет-массы. Следовательно, были продолжены работы в направлении применения торкрет-массы с легкоплавкими добавками и предварительным нагревом футеровки до 1500–1550 °С, при котором гарнисаж с поверх-

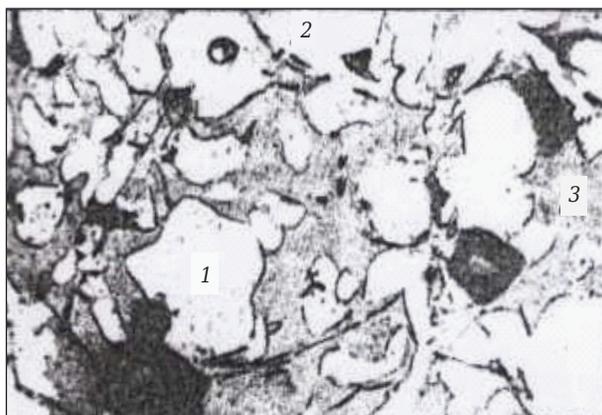


Рис. 1. Микроструктура рабочей зоны огнеупора: 1 — зерна MgO; 2 — зерна хромомagnesита; 3 — силикаты; черное — поры



Рис. 2. Микроструктура контакта огнеупора ПХС с торкрет-покрытием: 1 — огнеупор; 2 — торкрет-покрытие; черное — поры

Таблица 1. Составы торкрет-массы, мас. %, образцов

Компоненты	1	2	3
Пековый кокс	20	22	25
Кварцит	30	25	20
Хромитомagnesит	50	53	55

Таблица 2. Свойства покрытий из образцов торкрет-масс

Состав	Предел прочности при изгибе, МПа	Прочность на скалывание, МПа	Температура спекания, °С	Время торкретирования, с	Расход торкрет-массы, г/с
1	8,5	3,65	1400	30	50
2	9,8	4,11	1500	22	40
3	9,3	3,63	1400	25	45

ности футеровки сплавляется, переходная зона размягчается перед нанесением торкрет-массы. Ее частицы непосредственно внедряются в размягченную переходную зону с образованием покрытия.

С целью уменьшения температуры спекания торкрет-покрытия, снижения расхода торкрет-массы, повышения предела прочности покрытия при изгибе и скалывании в торкрет-массу, включающую огнеупорный материал и углеродосодержащий компонент, дополнительно вводили кварцит (SiO₂). Данная торкрет-масса испытана на огневом стенде ООО «Институт Гипроникель» и опытном заводе ОАО «Унипромедь». Образцы периклазохромитовых огнеупоров, пропитанные шлаком и покрытые гарнисажом толщиной 10–30 мм, были отобраны из надфурменной зоны медного конвертера. В шлаке, кроме минералов (фаялита, магнетита, гематита, монтичеллита, энстатита и стекла), содержались зерна и агрегаты периклаза и хромшпинелида.

Образцы разогревали газокислородным факелом (>1700 °С) до 1500–1550 °С. Контроль температуры проводили оптическим пирометром. При этом шлак и гарнисаж частично оплавились с поверхности и стекали. Далее на поверхность образцов через фурму подавали торкрет-массу, затем образцы медленно охлаждали. Химический состав торкрет-покрытия, мас. %: SiO₂ 14,3, Al₂O₃ 4,54, Cr₂O₃ 13,9, FeO 1,02, Fe₂O₃ 13,07, CaO 18,5, MgO 48,37 [1, 2]. Петрографический анализ участка образца показал образование плотной зоны, в которой микроскопически трудно выделить границу между огнеупором и торкрет-слоем (рис. 1, 2).

Торкрет-покрытие на основе периклазохромитового порошка, кварцита и коксика, нанесенное методом факельного торкретирования имеет следующие характеристики: пористость 18–25 %, кажущаяся плотность 2,4–2,6 г/см³, предел прочности при сжатии 30–40 МПа, рабочая температура 1300–1400 °С. Составы торкрет-массы приведены в табл. 1, свойства покрытий, полученных из этих составов, приведены в табл. 2. Оптимальным составом является состав 2. Использование предлагаемой торкрет-массы в медно-никелевом производстве обеспечило увеличение стойкости футеровки агрегатов на 15–20 % и снижение расхода торкрет-массы на 20–30 % на один тепловой агрегат.

Для дальнейшего эффективного использования процесса факельного торкретирования для

ремонта футеровок агрегатов медно-никелевого производства предложено в качестве компонента использовать термосмеси, работающие по принципу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [3, 4]. Испытывали два вида масс: на основе магнезитового металлургического порошка и на основе шихты периклазохромитовых изделий. Зерновой состав магнезительного порошка по фракциям, %: 3–1 мм 27, 1,0–0,5 мм 47, мельче 0,5 мм 32. Зерновой состав периклазового порошка, %: 3–1 мм 37, 1,0–0,5 мм 25, мельче 0,5 мм 35. Термитную смесь готовили из тонкомолотой окалины (проход через сито с размером ячейки 0,088 мм — 100 %) и порошка металлического алюминия марки АПЖ. Состав термитной смеси рассчитывался исходя из реакции $Fe_2O_3 + 2Al \rightleftharpoons 2Fe + Al_2O_3$. Соотношение окалины и алюминия по данному уравнению составляет $Fe_2O_3 : Al = 80 : 27$. Торкрет-массы с термитной смесью имеют меньшее время расплавления частиц в факеле за счет экзотермической реакции, которая протекает и после попадания торкрет-массы на футеровку, что улучшает процесс спекания [5–7].

Вследствие малого времени пребывания частиц торкрет-массы в факеле часть термитной смеси не успевает прореагировать, поэтому, попадая на футеровку, взаимодействует с ней, образуя тугоплавкие соединения в виде магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$) и сложного шпинелида $Mg(C_2, Al, Fe)_2O_4$. В результате образования вышеуказанных соединений как в футеровке, так и в торкрет-покрытиях получено прочное химическое сцепление между ними в виде единого монолита с большим количеством прямых связей между зернами покрытия и футеровки (рис. 3). Характеристика торкрет-покрытия на основе огнеупорного порошка, термитной смеси и коксика, нанесенного методом факельного торкретирования: пористость 3,1–3,3 г/см³, рабочая температура 1300–1500 °С, предел прочности при сжатии 35–50 МПа.

Разработана конструкция факельного торкретирования для «горячего» ремонта футеровок горнов шахтной печи ЗАО «Режникель» (рис. 4), электропечей и конвертеров ОАО «Уфалейникель». Установка производительностью 1800–2000 кг/ч успешно прошла испытания по оплавлению шлака и гарнисажа с поверхности футеровки и нанесению торкрет-масс на футеровку фурменного пояса горизонтальных конвертеров, шлакового пояса электропечей предпочтительней.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность применения факельного торкретирования для ремонта футеровки агрегатов цветной металлургии. Метод факель-

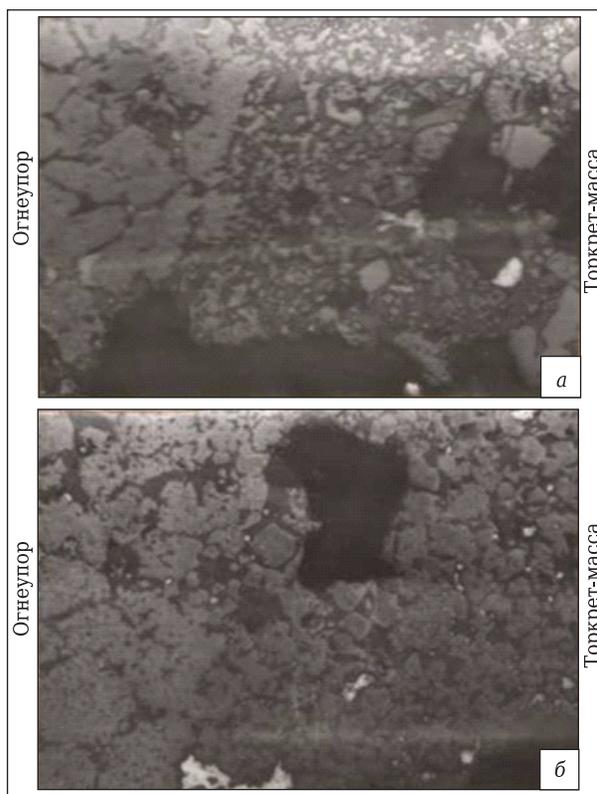


Рис. 3. Зона контакта огнеупор – торкрет-масса. Состав торкрет-массы: а — 40 % термитной смеси, 60 % периклазохромитовой массы; б — 50 % термитной смеси, 50 % периклазохромитовой массы

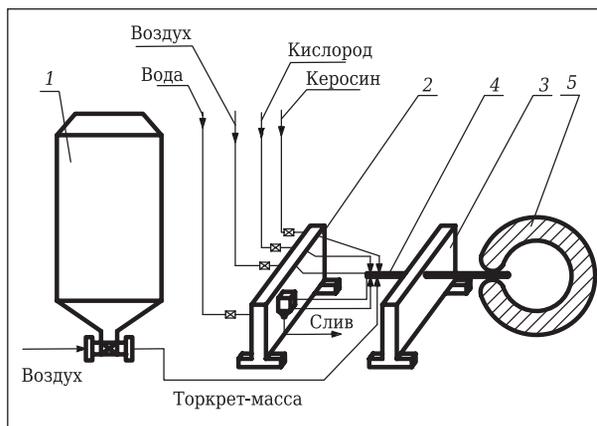


Рис. 4. Лабораторная торкрет-установка: 1 — бункер-питатель торкрет-массы; 2 — узел управления; 3 — защитный экран с механизмом перемещения фурмы; 4 — торкрет-фурма; 5 — конвертер

ного торкретирования более целесообразен для использования в медно-никелевых конвертерах (вертикальных, горизонтальных), отражательных медеаффинировочных печах, рудно-термических печах. В связи с большим объемом шлаков фаялитового состава и относительно низкой температурой процесса необходимо перед проведением факельного торкретирова-

ния агрегатов производить удаление гарнисажа высокотемпературным факелом. Показано, что для агрегатов цветной металлургии возможно создание торкрет-покрытия при введении в торкрет-массу легкоплавких добавок, образующих огнеупорные фазы (форстерит, монтичеллит). Разработаны и испытаны специальные торкрет-массы, обеспечивающие химическое сцепление футеровки и торкрет-массы на основе термитных смесей при относительно низкой температуре службы футеровки.

Разработаны составы СВС-материалов для производства кладочного раствора, торкрет-массы для факельного торкретирования и технологии их изготовления и применения, а также лабораторная и полупромышленная торкрет-установки. СВС-материалы прошли испытания в футеровках тепловых агрегатов ЗАО «Режникель», ОАО «Уфалейникель» и Усть-Каменогорского металлургического комплекса

Библиографический список

1. А. с. 1694548 СССР. Торкрет-масса / В. В. Словиковский, В. М. Гомоюнов. — № 4153462 ; заявл. 13.11.86 ; опубл. 01.09.91, Бюл. № 30.
2. Словиковский В. В. Процесс факельного торкретирования для восстановления и защиты футеровок агрегатов медно-никелевого производства / В. В. Словиковский, В. М. Гомоюнов, Ю. И. Рожин // Огнеупоры. — 1989. — № 11. — С. 25–28.
3. Левашов, Е. А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов [и др.] — М. : Бинум, 1999. — 176 с.
4. Владимиров, В. С. Технологические приемы повышения эффективности футеровок тепловых агрегатов в металлургии / В. С. Владимиров, М. А. Илюхин, И. А. Карлухин [и др.] // По всей стране. — 2003. — № 3. — С. 5–8.
5. Пат. 2001035 Российская Федерация. Огнеупорная масса для изготовления огнеупорных изделий / Чи-

и показали высокие физико-химические свойства. Увеличение стойкости футеровок составило 2,0–2,5 раза. Факельное торкретирование может быть успешно применено при горячих ремонтах футеровки порогов, локальных участков вращающихся печей цементной промышленности и охлаждения агрегата, а также вельц-печей металлургических предприятий, фурменной зоны горизонтальных конвертеров и шлаковых поясов электропечей. Внедрение факельного торкретирования при горячих ремонтах футеровок агрегатов цветной металлургии позволит сэкономить до 100 тыс. т/год дорогостоящих изделий, увеличить коэффициент использования агрегатов в 1,5–2,0 раза, сократить расходы электроэнергии, идущей на разогрев агрегата при пуске после ремонта, сократить ручной труд, уменьшить потери цветных металлов при замене футеровок, вследствие уменьшения количества ремонтов.

стополова Н. Н., Лялин В. К., Гладышева М. С., Игошев А. В. Словиковский В. В. — № 4948394 ; заявл. 24.06.91 ; опубл. 15.10.93, Бюл. № 29.

6. Словиковский, В. В. Эффективные торкрет-массы для факельного торкретирования агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский // Цветные металлы. — 2005. — № 11. — С. 44–46.

7. Словиковский, В. В. Эффективное применение СВС-материалов в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 4–7.

Slovikovskii, V. V. Efficient use of SHS materials on high-temperature equipment in nonferrous metallurgy / V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 1–3. ■

Получено 09.08.18

© А. В. Гуляева, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

10TH ADVANCES IN CEMENT-BASED MATERIALS

16–18 июня 2019 г.
 Университет шт. Иллинойс,
 г. Урбана-Шампейн, США

ceramics.org/cements2019



10-е совещание «Достижения в области материалов на основе цемента»

Техническая программа

- Аддитивное производство с использованием цементных материалов
- Химия, обработка и гидратация цемента
- Наука вычислительных материалов
- Моделирование долговечности и срока службы
- Методы исследования и характеристики материалов
- Реология
- «Умные» материалы и датчики
- Дополнительные и альтернативные цементные материалы
- Нанотехнологии в цементных материалах
- Неразрушающий контроль

Д. т. н. Г. Д. Апалькова (✉)

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

УДК 620.22+666.76

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГРАФИТИРОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

Проанализированы особенности витринитовых и фюзинитовых антрацитов при графитации углеродных материалов на их основе. Показано, что использование в качестве исходного сырья отечественных фюзинитовых антрацитов взамен дефицитных нефтяных коксов позволяет получить графитированный огнеупорный материал с повышенными плотностью, стойкостью к абразивному износу и термостойкостью.

Ключевые слова: углеродные графитированные огнеупоры, фюзинитовый антрацит.

Современные тенденции в развитии рынка огнеупоров характеризуются увеличением доли углеродных огнеупоров, содержащих до 95–98 % углерода, что обусловлено комплексом уникальных свойств этого материала [1]. Углеродные огнеупоры относятся к материалам высшей огнеупорности и включают в себя две группы — угольные и графитированные [2, 3]. В свое время в основу этого разделения была заложена классификация по виду используемого сырья и способу термической обработки. В качестве исходного сырья для производства угольных материалов используется антрацит — уголь наиболее высокой степени метаморфизма, а по способу термической обработки продукция относится к обожженной (термообработка около 1000 °С) и имеет двумерно упорядоченную турбостратную структуру с повышенной неупорядоченностью. Графитированная продукция производится на основе нефтяных коксов и дополнительно проходит энергозатратную технологическую операцию — графитацию (термообработка около 3000 °С), что обеспечивает трехмерно упорядоченную структуру получаемого графита. Соответственно, и в общероссийском классификаторе продукции ОКП 005–93 было введено разделение электродной продукции на графитированную и угольную.

Тенденции развития промышленности по пути увеличения мощности модернизируемых и вновь проектируемых тепловых агрегатов различного назначения ставят задачи разработки и освоения перспективных углеродных

материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Антрацит как наполнитель в силу острогранности его зерен не обеспечивает их достаточную подвижность в массе при прессовании-формовании и получение плотной заготовки. Искусственный графит, имея слоистую гексагональную решетку с легко расщепляемыми по плоскостям спайности слоями, обеспечивает подвижность зерен относительно друг друга, т. е. обладает пластифицирующим действием. Смесь антрацитовых и графитовых зерен при смешивании с пеком обладает новой совокупностью свойств — масса упрочняется, при этом острогранные зерна антрацита играют армирующую роль в пластичной матрице из графитовых зерен [4, 5].

В настоящее время практически вся угольная продукция на основе термоантрацита изготавливается с добавлением искусственного графита в различных соотношениях. Использование в рецептуре современных марок блоков композиционного наполнителя из смеси термоантрацита и графита, существенно отличающихся как по структуре, так и по свойствам, позволяет в широких пределах регулировать их физико-механические и теплофизические свойства. В качестве графита как исходного сырьевого компонента используются графит искусственный измельченный, образующийся как стружка при механической обработке графитированной продукции, огарки графитированных электродов, образующиеся в ряде случаев при эксплуатации в экстремальных условиях [6]. В случае дефицита технический графит производят из нефтяного кокса по стандартной технологии, затем его измельчают. В связи с этим группу продукции на основе термоантрацита и графита именуют углеграфитовой [4, 5].

С 1 января 2017 г. классификатор ОКП (ОК 005–93) утратил силу. Новый Общероссийский



Г. Д. Апалькова

E-mail: apalkovag@yandex.ru

классификатор продукции по видам экономической деятельности 034-2014 (ОКПД 2) в некоторых разделах существенно отличается от ОКП 005–92. Продукция графитированная и угольная идет под общим кодом «Продукты на основе графита или прочих форм углерода в виде полуфабрикатов». В классификаторе государственных стандартов они идут как «Углеродные материалы и изделия» [7]. В группе национальных нормативных документов на продукцию действует ГОСТ Р 57613–2017 «Электроды графитированные и ниппели к ним. Технические условия». Разработанный в свое время ГОСТ 4425–72 «Электроды и ниппели угольные» с 1990 г. отменен.

В отраслевых стандартах сохранены технические условия 1987–1989 гг. на угольную продукцию ограниченного применения, которые практически не используются. Взамен были разработаны и введены в действие ТУ 1911-109-059–2010 «Электроды и моноэлектроды углеродные и графитированные ниппели к электродам», в которые заложены 3 марки: углеродные, углеграфитовые и графитированные.

Электродными заводами освоен широкий ассортимент углеродных футеровочных материалов взамен керамических для различных агрегатов. Это углеродные и графитированные блоки для доменных печей, боковые и угловые блоки для алюминиевых электролизеров, блоки для футеровки изложниц, углеграфитовые футеровочные кольца, фасонные изделия по чертежам заказчика, сопутствующие современные массы и пасты и др. (ТУ 1910-109-095-2010). Многообразие углеродных футеровочных материалов, работающих в различных условиях эксплуатации, обусловило широкий спектр как технологических приемов, так и используемого сырья от нефтяных коксов различного качества, антрацитов различных месторождений, каменноугольного пека различных марок. Соответственно, и футеровочные материалы представлены в различных ценовых сегментах.

Обзор по углеродным огнеупорам сделан в связи с тем, что, по оценке специалистов, одной из основных тенденций развития в настоящее время является создание и применение новых видов углеродсодержащих огнеупоров, обладающих уникальным комплексом свойств [2].

Известно, что наиболее эффективными способами повышения качества футеровочных блоков являются увеличение содержания в рецептуре искусственного графита, а также высокотемпературная обработка футеровочных материалов — графитация [8, 9]. Эти направления связаны с использованием нефтяных коксов. Объем выпуска графитированных блоков у ведущих фирм постоянно увеличивается [8–10]. Вместе с тем специалисты отмечают увеличение абразивного износа графитированных материалов при эксплуатации [10]. Определенной проблемой является и существенный дефицит ка-

чественных нефтяных коксов для производства электродной продукции. Наряду с этим Россия обладает значительными разведанными запасами антрацита. Вовлечение его как технологического сырья в производство графитированных огнеупоров является актуальной проблемой.

Антрациты представляют собой уголь наиболее высокой степени метаморфизма с думерно упорядоченной структурой и являются основным видом сырья при производстве обожженной (но не графитированной) углеграфитовой продукции, электродной и подовой массы и различных углеродных паст. Не все месторождения антрацитов могут быть применены с высокой эффективностью в электродной промышленности. Требуются антрациты с высокой степенью метаморфизма, низким содержанием серы, минеральных примесей, способных выдерживать высокие температуры обработки (до 1300+3000 °С) без разрушения крупных фракций на более мелкие.

Россия обладает двумя месторождениями технологических антрацитов, которые широко используются при производстве электродной продукции. Это северо-восточная часть Донецкого бассейна (Ростовская область) и юго-западная часть Горловского бассейна (Новосибирская область). Антрациты различных месторождений имеют существенные различия по петрографическому составу, различаются поведением при технологической переработке и позволяют получать обожженную углеграфитовую продукцию высокого качества. Для донецких антрацитов характерно преобладающее содержание микрокомпонентов группы витринита (в связи с чем их относят к так называемым витринитовым антрацитам), для Горловского бассейна — группы фюзинита (в связи с чем их относят к фюзинитовым антрацитам) [11, 12]. В производстве углеграфитовой продукции эти антрациты как технологическое сырье отдельно не классифицируются, а в производстве графитированной продукции не используются.

Цель настоящей работы — исследование основных закономерностей формирования структуры и свойств графитированных огнеупоров на основе антрацитов различного петрографического состава и технологическая оценка их пригодности для использования в качестве сырьевой базы как альтернативы нефтяным коксам в производстве графитированных огнеупоров.

Изготовлены лабораторные образцы на основе термоантрацитов различного петрографического состава и нефтяного кокса. Свойства донецкого термоантрацита соответствовали ГОСТ 4794–97 «Термоантрацит электродный. Технические условия». Свойства горловского антрацита соответствовали ТУ 48-4804-17–90 «Антрацит прокаленный». Для сравнения исследовали образцы на основе нефтяного кокса по ГОСТ 22898–78 «Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия». В качестве связующего использовали

каменноугольный пек по ГОСТ 10200–2017 «Пек каменноугольный электродный». Технологические параметры изготовления образцов соответствовали действующему технологическому процессу электродного производства. Антрациты прокаливали при 1300 °С. Полученные термоантрациты измельчали до получения фракции мельче 10 мм и добавляли в шихту, содержащую для улучшения уплотняемости массы 10 % искусственного графита, 20 % каменноугольного пека, остальное — термоантрацит. Сравнительные характеристики витринитовых и фюзинитовых антрацитов приведены в табл. 1. Механическую прочность определяли в соответствии с [13]. Индекс термической стойкости в соответствии с ГОСТ 7714–75 приведен после дополнительного испытания в малом барабане [14].

Физико-механические характеристики графитированных образцов приведены в табл. 2. Наряду со стандартными методами дополнительно определяли термостойкость, оцениваемую по коэффициенту термического удара на установке [15] по методике [6]. Абразивный износ определяли в соответствии с ТУ 1911-109-091–2007.

Существенное различие по свойствам графитированных образцов на основе антрацитов различного петрографического состава проявляются в особенностях их макро- и микроструктуры (см. рисунок). Для образцов на основе витринитового антрацита характерно наличие вспученных зерен, расслаивающихся на отдельные пластинки, для образцов на основе фюзинитового антрацита характерна плотная структура без видимых дефектов. Такая особенность фюзинитовых антрацитов, обеспечивающая аналогично нефтяным коксам усадку и уплотнение структуры при графитации, позволяет использовать их для изготовления графитированных материалов. К преимуществу графитированных образцов на основе фюзинитового антрацита по сравнению с витринитовым относятся повышенные плотность, стойкость к абразивному износу и термостойкость.

Полученный комплекс свойств обусловлен особенностями структуры и свойств фюзинитовых антрацитов — повышенной прочностью и термостойкостью. Отдельно можно отметить существенное различие полученных образцов по показателю межслоевого расстояния кристаллической решетки d_{002} , характеризующее степень графитации материала. Чем выше степень графитации графита, тем ниже его электросопротивление, что актуально для токоподводов. Однако при этом проявляются специфические свойства слоистой гексагональной решетки — легко расслаиваться по слоям [16], что приводит к увеличению абразивного износа графита на основе нефтяного игольчатого кокса. У токоподводов эта проблема решается их пропиткой каменноугольным пеком. Графит на основе фюзинитового антрацита по степени графитации уступает нефтяному коксу,

что в части абразивного износа является положительным моментом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в качестве инновационных сырьевых материалов отечественных фюзинитовых антрацитов взамен дефицитных нефтяных коксов показало возможность и перспективность получения графитированных огнеупорных материалов с повышенными плотностью, стойкостью к абразивному износу и термостойкостью.

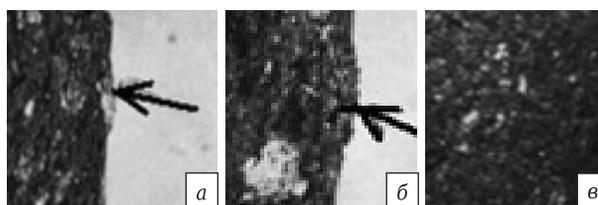
При выборе того или иного материала в каждом конкретном случае руководствуются требованиями к основным физико-механическим свойствам в зависимости от условий их эксплуатации. Ранжирование

Таблица 1. Сравнительные характеристики донецкого и горловского антрацитов по содержанию микрокомпонентов группы витринита и фюзинита и их основные свойства

Показатели	Донецкий бассейн	Горловский бассейн
Группа микрокомпонентов витринита, %	90	30–40
Группа микрокомпонентов фюзинита, %	10	50–70
Механическая прочность П150, %	40–48	60
Индекс термической стойкости, %	55	65–80

Таблица 2. Физико-механические характеристики графитированных образцов, изготовленных с использованием антрацитов различного петрографического состава

Показатели	Графитированные образцы		
	на основе термоантрацита		на основе нефтяного кокса
	витринитового	фюзинитового	
Предел прочности при сжатии, МПа	11	26	10
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,50	1,65	1,55
Коэффициент термического удара, с	8	27	30
Абразивный износ, %	3,2	2,0	2,3
Межслоевое расстояние кристаллической решетки d_{002} , нм	0,360	0,349	0,338



Макроструктура поверхности графитированных образцов на основе витринитового (а) и фюзинитового антрацита (б). Стрелками показаны вспученные зерна антрацита

факторов риска и регулирование свойств технологическими приемами при производстве огнеупорных материалов обеспечивают эффективность их применения. Наличие на внешнем рынке графитированных футеровочных материалов улучшенного качества свиде-

тельствуют о взаимных выгодах изготовителей и потребителей.

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

Библиографический список

1. **Земляной, К. Г.** Исследование возможности оценки технологических свойств графита: тез. докл. на Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва) / *К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 40, 41.
2. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров : уч. пособие / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной*. — СПб. : Лань, 2018. — 344 с.
3. **ГОСТ 28874–2004.** Огнеупоры. Классификация (Refractories. Classification) дата введения 2006-01-01.
4. **Пат. 1510408 Российская Федерация, МПК С 25 С 3/08.** Шихта для изготовления углеграфитовых футеровочных блоков / Мочалов В. В., Апалькова Г. Д., Безруков А. Н., Пуль Н. Г. ; опубл. 22.05.89.
5. **Apalkova, G. D.** Design, development and production of cathode blocks for new generation of high power electrolyzers / *G. D. Apalkova, I. I. Prosvirina, A. N. Selesnev* // 1-st World Conference on Carbon Eurocarbon 2000, 9–13 July 2000, Berlin, Germany. — 2000. — Vol. II. — P. 917, 918.
6. **Апалькова, Г. Д.** Разрушение графитированных электродов в условиях термического удара / *Г. Д. Апалькова* // Новые огнеупоры. — 2018. — № 3. — С. 57–63.
Apalkova, G. D. Destruction of graphitized electrodes under the conditions of thermal shock / *G. D. Apalkova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 163–169.
7. Информационный указатель «Национальные стандарты 2018». В 3-х т. Официальное издание. — М. : Стандартинформ, 2018.
8. **Sorlie, M.** Cathodes in aluminium electrolysis ; 2-nd ed. / *M. Sorlie, H. A. Oye*. — Düsseldorf : Aluminium-Verlag GmbH, 2010.— 678 p.

9. **Mirchi, A. A.** Comparative characterization of graphitized and graphitic cathode blocks / *A. A. Mirchi, W. Chen, M. Tremblay* // *Light Metals*. — 2003. — P. 617–624.
10. **Риволан, Л.** Графитовые материалы: отличное, но малоизученное решение для катодной футеровки / *Л. Риволан, С. Лакруа* // Сб. докл. XIV междунар. конф. «Алюминий Сибири-2008». — Красноярск : Версо, 2008.
11. **Осташевская, Н. С.** Антрациты Горловского бассейна Западной Сибири — сырье для производства электродов / *Н. С. Осташевская*. — Новосибирск : Наука, 1978. — 128 с.
12. **Skripchenko, G. B.** Structure, properties, and use of anthracites of the Donets basin / *G. B. Skripchenko* // *Solid Fuel Chemistry*. — 2010. — Vol. 44, № 2. — С. 67–77.
13. **ГОСТ 15490–70.** Угли бурые, каменные, антрацит и термоантрацит. Методы определения механической прочности (Brown coals, hard determination of mechanical strength coals, anthracite and thermoanthracite. Methods for determination of mechanical strengthdetermination of mechanical strength) ; введ. 01.07.1970.
14. **ГОСТ 7714–75.** Угли каменные и антрацит. Метод определения термической стойкости (Coals and anthracites. Method for the determination of thermal stability) ; введ. 01.01.1977.
15. **А. с. 1188582 Российская Федерация.** Способ определения термостойкости тугоплавких материалов / *Е. В. Калядов, Г. Д. Апалькова, Н. В. Глушков, Э. С. Варыпаев, Н. Ф. Кондрашенкова* // Открытия. Изобретения. — 1985. — № 40.
16. **Шулепов, С. В.** Физика углеграфитовых материалов / *С. В. Шулепов*. — М. : Металлургия, 1972. — 256 с. ■

Получено 28.01.19
© Г. Д. Апалькова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Ceramitec 2021
Technologies · Innovations · Materials

■ 16–19 ноября 2021 г.
■ г. Мюнхен, Германия

Hot spot for the ceramics industry

www.ceramitec.com

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. т. н. Н. Г. Валиев¹, к. т. н. В. С. Шестаков¹,
к. т. н. Д. В. Доможиров²

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

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

УДК 622.277:621.928

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ КЕРАМЗИТОВОГО ЩЕБНЯ

Источниками пылевыведения при переработке глины и другого керамического сырья на дробильно-сортировочном комплексе являются дробилки, грохоты, узлы перегрузок. Предложено новое конструктивное решение колосникового грохота, обеспечивающего снижение затрат энергии на вентиляцию. Выполнены расчет площади просеивающей поверхности, линейных размеров колосника для его реальных размеров по требуемой производительности, а также прочностные расчеты для определения сечений колосников и узлов их крепления к балкам.

Ключевые слова: глинистые материалы, пылеобразование, керамзит, грохот, прочностные расчеты, просеивающая поверхность.

Керамзитовый щебень — дробленая керамзитовая масса с острыми, неровными краями (фракция 5–40 мм) — по своим свойствам не обладает высокой прочностью, однако, являясь пористым материалом, содержит в своих порах много воздуха. Основное применение этого вида керамзита — теплоизоляция. Содержание в глинистом сырье частиц глинистых минералов (монтмориллонита, гидрослюда, каолинита и др.) дисперсностью менее 0,005 мм должно быть не менее 30 %. Плотные и хрупкие породы влажностью 3–9 % обладают чрезвычайно высокой площадью поверхности, что является основой их высокой пуццолановой активности.

Переработка глины и другого керамического сырья, особенно сухого, неизбежно ведет к появлению пыли. Содержание пыли в воздухе после прохождения через тканевый фильтр составляет 0,7–3,4 мг/м³. Кроме пыли выделяются диоксиды серы и оксиды азота (продукты сгорания тяжелого мазута). Значения выбросов при сухом измельчении после соответствующей системы фильтрации: диоксид серы 0,02–0,20 г/м, оксиды азота в пересчете на NO₂ 0,11–0,14 г/м.

Керамзитовая пыль является активной минеральной добавкой. Ее пуццолановая активность возрастает с повышением суммарного содер-

жания дегидратированных глинистых минералов с частично нарушенной решеткой, а также рентгеноаморфной фазы, включающей продукты термообработки глинистых минералов с полным отсутствием кристалличности, пониженным содержанием недегидратированной глины и увеличенным дисперсностью частиц. Керамзитовая пыль рассматривается как сырьевые материалы, которые являются источником органических веществ и диоксида серы (как продукта разложения пирита и марказита). Основной вредностью при производстве нерудных материалов является минеральная пыль, содержащая 20–70 % свободного SiO₂. Источниками пылевыведения на дробильно-сортировочном комплексе являются дробилки, грохоты, узлы перегрузок [1–3]. На каждом предприятии керамзитового гравия ежедневно образуется 7–8 т керамзитовой пыли [4]. Вибрационные грохоты применяют в основном для разделения неметаллических полезных ископаемых, таких как доломит, керамзит, гранит, асбест, слюда, а также для очистки глины от твердых включений при производстве огнеупоров и керамики.

Наибольшая эффективность работы обеспыливающей вентиляции (аспирации) достигается в том случае, когда пыль удаляется в зоне ее образования. Правильно сконструированное и выполненное укрытие является важнейшим элементом аспирационной системы. Укрытия должны быть неотъемлемой частью машин и изготавливаться заводами — поставщиками оборудования. Тщательная герметизация укрытий грохотов на 80–90 % гарантирует устранение



С. Я. Давыдов

E-mail: davidovtrans@mail.ru

выбросов пылевоздушной смеси за пределы укрытий. Герметизация осуществляется путем использования прокладок из резины и войлока в зонах стыков и соединений частей.

Задача разработки — создание устройства с небольшим расходом воздуха и меньшим перепадом разрежения для уменьшения энергозатрат при удалении излишнего количества запыленного воздуха. При проведении анализа затрат энергии в технологическом процессе производства керамзита выявлено, что наряду с другими процессами (добыча исходного сырья, получение гранул, обжиг) значительная доля приходится на грохочение. При этом потребление энергии в значительной мере связано с необходимостью отвода образующейся при грохочении пыли из помещения. Пыль отводится вентиляторами; с учетом больших размеров помещений для размещения грохотов приходится устанавливать вентиляторы большой мощности. Недостатком устройств [5, 6] является расход большого количества воздуха, что приводит к завышенным энергозатратам при его отводе.

Авторами предложен вариант грохота с использованием полых колосников с отверстиями [7]. Схема устройства показана на рис. 1. Венти-

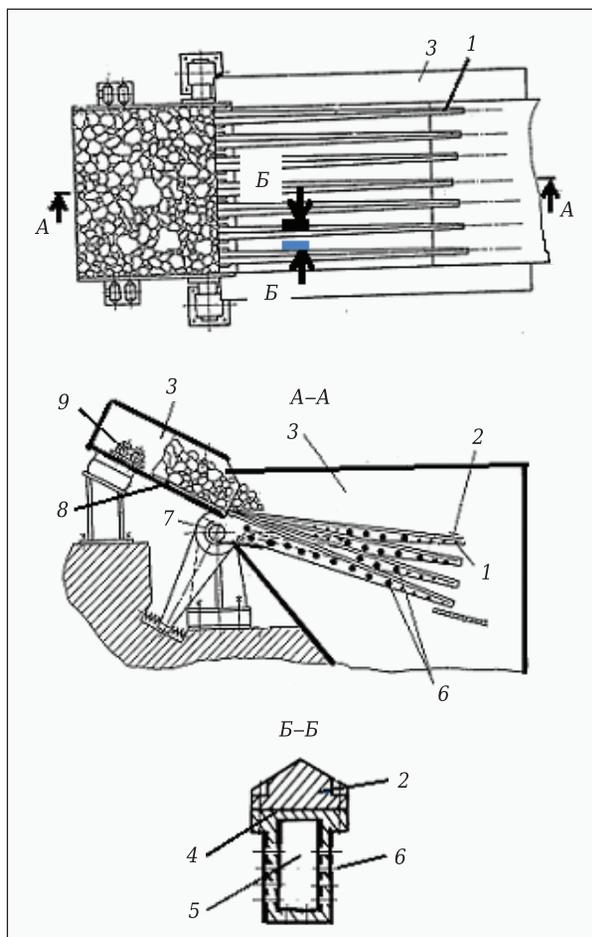


Рис. 1. Колосниковый грохот для пылеобразующих материалов

ляторы через балку, к которой крепятся колосники, обеспечивают удаление пыли через колосники непосредственно из зоны пылеобразования, что позволяет уменьшить объем отсасываемого запыленного воздуха и, соответственно, затраты электроэнергии. Колосниковый грохот для пылеобразующих материалов включает продольные колосники 1 с футерованной накладкой 2, расположенные в кожухе 3 (см. рис. 1). Нижняя сторона 4 колосников 1 под футерованной накладкой 2 снабжена полостями (каналами) 5 с перфорацией 6 (отверстиями) для всасывания пыли через эти отверстия и направления этой пыли по трубопроводу 7 к вентилятору (не показано). После загрузки материала на короб 8 автоматически включается отсасывающий вентилятор (на рисунке не показан) и вибратор 9. Под действием вибратора 9 в коробе 8 и продольных колосниках 1 возникают установившиеся вынужденные колебания, в результате чего пылеобразующий материал перемещается по коробу 8 на колосники 1 и подвергается грохочению по мере его движения к свободным концам колосников. В процессе грохочения криволинейной поверхностью колосников пылеобразующего материала появляется большое количество пыли. Через отверстия 6 каналов 5 каждого колосника 1 запыленный воздух с частицами материала, размер которых меньше отверстий перфорации, засасывается через трубопровод 7 и отсасывается вентилятором с подачей на дальнейшую очистку. Удаление пылевых частиц в непосредственной близости от источников образования пыли уменьшает объем отсасываемого воздуха, что отражается на энергопотреблении. Предлагаемое устройство позволяет значительно повысить эффективность улавливания пылевых частиц.

При использовании полых колосников проведены прочностные расчеты для определения сечений колосников и узлов их крепления к балкам. С учетом переменности сечения отверстий и колебаний колосников расчет напряжений предлагается выполнять методом конечных элементов в системе APM WinMachine в модуле Structure 3D [8]. Так как нагрузки по площади просеивающей поверхности примерно равны, то расчет напряжений и подбор сечения выполнен для одного консольного колосника. Расчет площади просеивающей поверхности, линейных размеров колосника для его реальных размеров выполняется по требуемой производительности по известным формулам [9]. Ширина грохота B (рис. 2, вид снизу) определяется шириной рабочего органа питателя $B_{\text{п}}$ и составляет [10] $B = B_{\text{п}} + (0,3-0,5) \text{ м}$ и $B > (2,0-2,5)D_{\text{max}}$, где D_{max} — наибольший размер куса. При принятой ширине должно соблюдаться условие $B > 4D_{\text{max}}$.

Площадь колосниковой решетки F определяется в зависимости от необходимой произво-

длительности и эффективности грохочения. В. А. Олевским [9] предложена формула определения объемной производительности неприводного колосникового грохота $Q_0 = q_1 c F$, где q_1 — объемная нагрузка, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ на 1 мм щели; c — расстояние между колосниками, мм; F — площадь колосниковой решетки, м^2 .

Для прочностных расчетов колосника приняты следующие значения параметров: $c = 0,05$ м для грохота с $B = 2,5$ м и $L = 3$ м; насыпная плотность материала $0,8$ $\text{т}/\text{м}^3$; толщина слоя керамзита $0,2$ м; ширина колосника 50 мм, высота $h_1 = 120$ мм, $h_2 = 40$ мм.

Для расчета напряжений выбрана пластинчатая модель. Требования к пластинчатым моделям: толщина пластины должна быть, по крайней мере, на порядок меньше ширины пластины, отношение длины к ширине не должно быть более 4 [9]. Для пластинчатой модели нагрузки прикладываются в виде давления на пластину [8]. По приведенным выше значениям определено давление на пластину от керамзита $P_k = 1600$ Па. Для варианта из листов 2 мм напряжение достигает 35 МПа, а при толщине 3 мм 28 МПа (рис. 3).

По условию прочности полые колосники могут быть изготовлены из листов толщиной 2 мм, при этом необходимы дополнительные расчеты на долговечность с учетом износа при перемещении керамзита по верхней поверхности, а при применении для вынужденных колебаний вибраторов — дополнительные расчеты по определению амплитуд и частот полых колосников.

Библиографический список

1. **Рахимов, Р. З.** Керамзитовая пыль как активная добавка в минеральные вяжущие — состав и пуццолановые свойства / Р. З. Рахимов, М. И. Халиуллин, А. Р. Гайфуллин, О. В. Стоянов. — <https://cyberleninka.ru/article/n/keramzitovaya-pyl-kak-aktivnaya-dobavka-v-mineralnyevyazhushchie-sostav-i-puttsolanovye-svoystva>.
2. Вредные выбросы при производстве, мероприятия по их устранению. https://studbooks.net/2548892/tovarovedenie/vrednye_vybrosy_proizvodstve_meropriyatiya_ustraneniyu.
3. **ГОСТ 32026–2012.** Сырье глинистое для производства керамзитовых гравия, щебня и песка. Технические условия.
4. **Горин, В. М.** Расширение областей применения керамзитового гравия / В. М. Горин, С. А. Токарева, В. Ю. Сухов [и др.] // Строительные материалы. — 2003. — № 11. — С. 19–21.
5. **Пат. 2019313 Российская Федерация.** Виброгрохот-дробилка / Семенов Г. М. — № 5042323; заявл. 19.05.92; опубл. 15.09.94.
6. **Пат. 995918 Российская Федерация.** Устройство для отсоса пыли из выбивной решетки / Стоянов Н. И.,

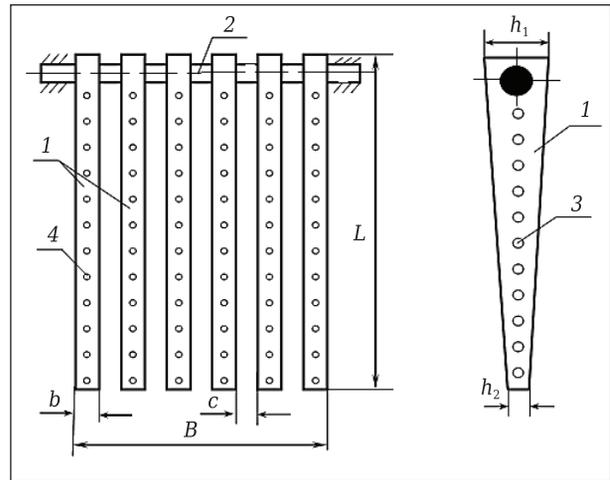


Рис. 2. Схема колосниковой просеивающей поверхности грохота: 1 — колосники; 2 — балка; 3 и 4 — отверстия; L , b , h_1 , h_2 — размеры колосников; B — ширина просеивающей поверхности; c — размер колосниковой щели

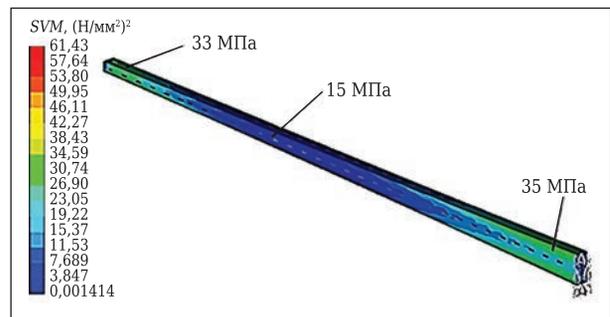


Рис. 3. Результаты расчета напряжений при толщине листов 2 мм

- Абель В. С. — № 3279362; заяв. 17.02.81; опубл. 15.02.83.
7. **Заявка № 2018139185 от 06.11.2018.** Колосниковый грохот для пылеобразующих материалов / Давыдов С. Я., Абдулкаримов М. К., Лагунова Ю. А., Шестаков В. С.; заявитель — Уральский государственный горный университет.
8. **Замрий, А. А.** Проектирование и расчет методом конечных элементов в среде APM Structure 3D / А. А. Замрий. — М.: АПМ, 2010. — 376 с.
9. Справочник по обогащению руд. Т. 1. Подготовительные процессы; под ред. В. А. Олевского. — М.: Недра, 1972. — 448 с.
10. **Юдин, А. В.** Карьерные комплексы и оборудование для разделения карбонатного сырья и глинистых пород / А. В. Юдин. — Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2015. — 337 с. ■

Получено 05.02.19
© С. Я. Давыдов, Н. Г. Валиев,
В. С. Шестаков, Д. В. Доможиров, 2019 г.

УДК 546.623-31:666.3

ОКСИД АЛЮМИНИЯ И АЛЮМООКСИДНАЯ КЕРАМИКА (Обзор). Часть 3. Российские производители алюмооксидной керамики*

В обзоре рассмотрен оксид алюминия — свойства, связанные с его применением, разновидности промышленных продуктов, способы производства в дисперсном состоянии, в виде поликристаллической керамики и монокристаллических изделий, химические аспекты технологических процессов. В части 3 обзора представлены российские производители алюмооксидной керамики, главным образом плотной технической, а также огнеупоров и дисперсных глиноземов, данные по составу и свойствам продуктов, а также краткий перечень ассортимента изделий. Кроме того, указаны малые предприятия и организации, занимающиеся инновациями, внедрением в производство современной алюмооксидной керамики.

Ключевые слова: оксид алюминия, алюмооксидная керамика, композиты, производители.

В части 2 обзора [73] рассмотрены ведущие западные производители тонкой керамики на основе Al_2O_3 и свойства керамики производимых ими марок, а также перспективы улучшения механических свойств конструкционной керамики такого типа путем изготовления композитов различного состава, привлечения химических методов, достижения субмикронной и наноразмерной зернистости в микроструктуре, в том числе при использовании нанопорошков в качестве сырья. Часть 3 обзора посвящена отечественным производителям алюмооксидной керамики и смежных продуктов (сырье, огнеупоры и др.)¹³. Информация собрана из Интернета. Источниками в подавляющем большинстве случаев являются сайты самих компаний.

Представленная ниже подборка выполнена по доступной на указанных сайтах информации. Проверка того, насколько информация заявителей соответствует действительному выпуску продукции, не проводилась.

* Окончание. Части 1 и 2 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 1 и 2 за 2019 г. соответственно.

¹³ При наличии такового даны указания о выпуске керамики, отличной от алюмооксидной.



А. М. Абызов
E-mail: andabyz@mail.ru

ОК «Русал» — <https://rusal.ru>

На заводе «Бокситогорский глинозем» выпускался белый электрокорунд в виде зерен (размеры частиц 2–160 мкм), порошков (40–160 мкм), микропорошков (1–63 мкм), крупки и набивных масс. *ОК «Русал»* производила металлургический глинозем марок ГБТ-2, ЦБ-1, ВКБ и Г-00, неметаллургический глинозем марок ПК-1, ГЭФ и ГСК, гидроксид алюминия марок ГД-8, ГД-12, ГД-15, ГД-18 и ТГД, мелкодисперсный гидроксид алюминия МГД. Выпускались также порошки, пудра, крупка из алюминия и его сплавов. После введенных США в апреле 2018 г. санкций компания переживает реорганизацию.

ООО «Кералит» — <http://www.keralit.com>

Производит пластинчатый (табулярный) оксид алюминия спеканием при температуре выше 1800 °С. Продукт содержит 99,5 мас. % Al_2O_3 , γ 3,52 г/см³, открытая пористость W 3,7 %; доступны фракции от мельче 20 мкм до 17–21 мм.

АО «Монокристалл» (г. Ставрополь) — <http://monocrystal.ru>

Производит на заводах в России и Китае подложки монокристаллического сапфира толщиной 0,15–1,00 мм и диаметром до 300 мм для светодиодныхборок и другого применения. Параметры пластин: чистота > 99,997 %, плотность дислокаций <100 см⁻², допуск по ориентации до ±0,05°.

АО «Поликор» (г. Кинешма Ивановской обл.) — <http://www.polikor.net>

Выпускает алюмооксидную керамику для электроники и электротехнического назначения, конструкционную, а также порошковые материалы из оксида алюминия (табл. 17, 18):

- корундовые изолирующие подложки для интегральных схем из материала ВК-100-1 (полупрозрачные, толщиной от 0,15 до 2,0 мм, шероховатость Rz 0,1 мкм, Ra 1,6 мкм);

- электро- и теплоизоляционную вакуумплотную корундовую керамику ВК-100-2 (кольца, изоляторы, трубки, втулки, колодки, гребенки, держатели);

- электро- и теплоизоляционную муллитокорундовую и корундовую техническую керамику;

- огнеупоры (плиты, капсулы, лодочки, обечайки, крышки, поддоны, кирпичи и др.); содержание Al_2O_3 75–98 %, W 22–30 %, σ_c 26–59 МПа;

- сопла для аппаратов аргонодуговой сварки;

- корундовые мелющие тела в форме шаров и цилиндров для помола в мельницах (содержание Al_2O_3 не менее 93,5 и 97 % соответственно);

- наполнители для бетонных изделий, масс, смесей, покрытий и мертелей;

- корундовые порошки марок К, КП, КО, П, У.

ООО «Термокерамика» (г. Химки Московской обл.) — <http://termokeramika.com>

Изготавливает в широком ассортименте различные изделия из технической керамики — печную установочную керамику, втулки, пластины, крепеж, трубки, чехлы, соломку, тигли, лодочки, футеровку для облицовки больших поверхностей, футеровку мельниц и мелющие тела, уплотнители и фитинги для трубопроводов и насосов, трубы и колена, поршни, оснастку для экструдирования кирпича, детали для текстильной промышленности, для протяжки проволоки, для целлюлозно-бумажного производства, изоляторы, сопла и мундштуки, нестандартные изделия под заказ. Помимо указанных в табл. 19 материалов, производится керамика с более низким содержанием Al_2O_3 марок МКР (50 %), СКМ-35 (66 %), С530 и С610 по DIN 40685, из кордиерита, а также композиты составов $Al_2O_3 - 2\% Cr_2O_3$ и $Al_2O_3 - 8\% ZrO_2$. Кроме того, выпускаются волокнистая теплоизоляция, алюмосиликатные клеи и обмазки.

ООО «Завод технической керамики» (г. Апрелевка Московской обл.) — <http://www.techceram.ru>

Производит режущий инструмент и износостойкие изделия из алюмооксидной керамики, из ке-

Таблица 17. Вакуумплотная корундовая керамика производства «Поликор»

Марка	Al_2O_3 , мас. %	γ , г/см ³	W , %	σ_f , МПа	ТКЛР ¹ , ppm/К	ρ , Ом·см	ϵ_r^{*2}	$tg\delta^{*2}$
ВК 100-2	≥99,7	≥3,88	0,02	320	7,9±0,5	10 ¹⁴	10,5	2·10 ⁻⁴
ВК 100-1	≥99,7	≥3,96	0,00	320	8,0	2·10 ¹⁴	9,7±0,25	10 ⁻⁴

¹ При 20–900 °С.
² При 1 ГГц.

Таблица 18. Корундовые порошки производства «Поликор»

Марка	Содержание примеси, мас. %						Удельная поверхность, м ² /г	Размер частиц, мкм		Насыпная плотность, г/см ³
	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	F		средний	max	
К	0,20	–	0,08	0,30	0,05	–	0,55–0,75	1,8–2,5	21	0,7–0,9
КП	1,80	1,8	1,80	1,80	0,12	–	0,13–0,21	–	–	–
КО	0,05	–	0,03	0,15	0,03	0,01	–	1,8–2,5	21	0,7–0,9
П	0,07	–	0,03	0,20	0,04	0,01	–	1,8–2,5	21	0,7–0,9
У	0,06	–	0,03	0,15	0,03	0,01	–	2,4–3,0	21	0,8–1,0

Таблица 19. Алюмооксидная керамика производства «Термокерамика»

Марка	Al_2O_3 , мас. %	Допант, мас. %	γ , г/см ³	W , %	σ_f , МПа	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР ¹ , ppm/К	E_{br} , кВ/мм	ϵ_r^{*2}	$tg\delta$	T_{max} , °С
КСП 94	94	5 SiO ₂	3,00–3,20	5–8	30–33	1,5–2,0	7	–	–	–	1500
КСП 98	98–99	1–2 SiO ₂	3,00–3,40	5–8	30–35	2–3	7	–	–	–	1600
ВК-94	94,3	4,4 SiO ₂	3,75	0	350	17–28	7,9	50	9,5	3·10 ⁻⁴ –4·10 ⁻⁴	1500
ВК-94-1 (22ХС)	94,4	2,76 SiO ₂ + 0,49 Cr ₂ O ₃ + 2,35 MnO	3,65	0,02	350	–	–	–	9,5	6·10 ⁻⁴	1600
ВК-97	97	3 SiO ₂	3,90	0,02	350	19–27	8,4	34	9,5	1·10 ⁻⁴	1750
КВПТ	99	0,3 SiO ₂ + 0,7 TiO ₂	3,90	0,02	200	17–25	8	–	–	–	1700
ВК-100-1	99,7	0,3 MgO	3,95	0	300	25–30	8	30	10,7	1·10 ⁻⁴	1850
ВК-100-2	99,7	0,3 SiO ₂	3,95	0	300	25–30	8	30	10,7	1·10 ⁻⁴	1750
С795 ³	95	–	3,68	0	280	16–28	7–9	25	–	–	1550
С799 ³	99,7	–	3,82	0	300	19–30	7–9	17	–	–	1700

¹ При 20–900 °С.

² При 1 МГц.

³ По стандарту DIN 40685, остальные марки — по внутренним ТУ.

рамики на основе диоксида циркония, нитрида кремния, карбида бора, диборида титана, нитрида алюминия, а также из твердого сплава. Номенклатура включает керамические режущие сменные многогранные пластины квадратной, треугольной, круглой и ромбовидной формы, сопла для струйной очистки и гидроабразивной резки, насадки газовых горелок, направляющие, фильеры, волокна, глазки, керамические элементы запорной и регулирующей арматуры, керамические ножи, керамические подшипники скольжения, шары, керамическую футеровку и т. п. Кроме того, выпускаются высокотемпературные изоляторы, трубки, чехлы термодар, керамические бусы, длинномерные стержни, рассекатели пламени, тигли, помольные тела. Инструментальная керамика включает корундовую марок ЦМ-332, ВО-13 и ВО-130; материалы на основе Al_2O_3 с добавками других оксидов ВО-18 и ВО-180; оксидно-карбидную керамику композиционного состава Al_2O_3-TiC с легирующими добавками тугоплавких соединений ВОК-200¹⁴; композит на основе оксида алюминия, армированного нитевидными монокристаллами карбида кремния, ТВИН-400. ЦМ-332, ВО-13 и ВО-18 изготавливают холодным прессованием, ВО-130, ВО-180 и ВОК-200 — горячим прессованием. Указаний на выпуск композитной керамики состава Al_2O_3-TiN типа ОНТ-20 (кортинит) не имеется. Корундовая керамика широко представлена в изделиях другого назначения (сопла,

термопарные чехлы и соломка, гидротехническая арматура, термостойкая посуда и др.). Технические спецификации на материалы производителем не представлены. Физические свойства инструментальной керамики старых марок приведены в табл. 20.

ЗАО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) — <http://www.nevz-ceramics.com>

Владеет технологией производства алюмооксидной (табл. 21), стеатитовой и форстеритовой керамики. Основные направления производства:

- керамические изоляторы различного назначения (для вакуумных дугогасительных камер, корпусов силовых полупроводниковых приборов, электронно-оптических преобразователей), керамические трубки и прочие изделия;
- керамические металлизированные и неметаллизированные подложки из оксида алюминия для электронной и электротехнической промышленности;
- керамические детали для запорной арматуры (узлы затвора, вставки в металлический корпус для шаровых кранов и дросселей);
- бронекерамика;
- изделия медицинского назначения из биосовместимой керамики (протезы, имплантаты составов Al_2O_3, ZrO_2 и $Al_2O_3-ZrO_2$).

Выпускает алюмооксидную бронекерамику. Основной серийной номенклатурой является прямоугольная плоская и радиусная бронеплитка размерами 50×50 и 80×80 мм толщиной 4–12 мм, бронеролики диаметром 13,4–29 и высотой

¹⁴ Современный аналог ВОК-60, ВОК-71.

Таблица 20. Инструментальная керамика на основе оксида алюминия [74]

Марка	Al_2O_3 , мас. %	Добавка, мас. %	γ , г/см ³	Средний размер зерен d , мкм	σ_f , МПа	σ_c , МПа
ЦМ-332	≥99	≤1 MgO	3,85–3,90	4	300–350	–
ВО-13	>99	–	3,92–3,95	3–4	450–500	2700–3000
ВОК-60	≥60	<40 TiC	4,20	2–3	600	–
ВОК-63	≥60	<40 TiC	4,30	2–3	650–700	–

Таблица 21. Алюмооксидная керамика производства «НЭВЗ-Керамикс» [75]

Тип	Al_2O_3 , мас. %	γ , г/см ³	d , мкм	σ_f , МПа	σ_c , МПа	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	H , ГПа	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР ¹ , ppm/К	ρ , Ом·см	ϵ_r	tgδ
Электроизоляционная, подложки ²	≥96	≥3,72	–	≥300	2100	330	–	14–15	24,7	8,2	≥10 ¹⁴	9	2·10 ⁻⁴
Электроизоляционная вакуумплотная ³	–	≥3,67	–	310	–	–	–	–	–	–	10 ¹³	10	–
Износостойкая	99,5	≥3,9	–	300–350	3000	350–380	3,5–4,0	17–22	15,5–16,7	8–9	–	–	–
Бронекерамика	≥98,5	≥3,8	–	≥250	–	– ⁴	≥3,0	≥16	–	–	–	–	–
Биокерамика	–	–	≤4	–	>3000	–	>4	14,7	–	–	–	–	–
	–	–	≤1,5	–	>2000	–	>9	19,6	–	–	–	–	–

¹ При 25–1000 °С.

² $E_{br} \geq 14$ кВ/мм, значения ϵ_r и tgδ указаны при 1 МГц.

³ Значение ρ указано при 100 °С, ϵ_r при 1 ГГц.

⁴ Нормируется связанная с модулем упругости скорость звука $v \geq 10,3$ км/с.

8–24 мм, шестигранники размерами «под ключ» 20 и 40 мм и высотой 4–20 мм. Бронекерамика применяется в составе керамо-композитных бронепанелей для экипировки личного состава с защитой до класса 6А по ГОСТ Р 50744–95; для навесных бронепанелей наземной, летающей и плавающей техники, применяемых в комбинации с подложкой из ряда конструктивных баллистических материалов для защиты от пуль автоматического стрелкового вооружения калибров 7,62, 12,7 и 14,5 мм. Бронекерамика с интегрированным радиопоглощающим покрытием используется для маскировки объектов в радиолокационном диапазоне (коэффициент отражения 10 дБ в основных диапазонах радиолокации). Разрабатывается бронекерамика из карбида бора и карбида кремния.

Выпускает плотную и пористую корундовую и циркониевую биокерамику. В табл. 21 внесены данные по плотной керамике с нулевой пористостью; конкретный состав (Al_2O_3 или $Al_2O_3-ZrO_2$) производителем не указан.

ООО «Алокс» (Санкт-Петербург) — <http://www.alox-ceramics.ru>

Компания основана специалистами, имеющими опыт работы в НИИ абразивов и шлифования (ВНИИАШ) и НПО «Абразивный завод «Ильич». Разработаны и освоены бронезащитные элементы из корундовой керамики для комплектации бронезащитных моделей 6Б13, 6Б43 и 6Б45 5-го и 6-го классов защиты (ГОСТ 51112–97), принятых на вооружение Российской армии; осуществляются поставки бронезащитных элементов из разработанных корундовых материалов для защиты вертолетов, десантных кораблей. Бронеплиты для защиты личного состава соответствуют ГОСТ Р 50744–95. Плиты используются также в составе радиопрозрачной брони. Пластины могут изготавливаться плоскими квадратной, прямоугольной и трапециевидной формы, а также изогнутыми, размерами до 100×100 и толщиной до 16 мм, бронезащитные элементы

для сборки панелей — в виде шестигранников и роликов.

Кроме того, предлагаются другие изделия из алюмооксидной керамики: футеровочные пластины для различных аппаратов типа дробилок, бункеров и т. п.; штуцеры с дроссельными отверстиями для трубопроводов перекачки жидкостей; узлы водозапорной арматуры; гарнитура для вытяжки волокон; галтовочные тела; сопла струйных аппаратов; насадки абразивного инструмента и др. Технические данные приведены в табл. 22.

ООО «Петербургский абразивный завод «Ильич» (Санкт-Петербург) — <http://www.pazi.ru>

Выпускает по техническим условиям алюмооксидную керамику для футеровки поверхностей, работающих в условиях сильного аэроабразивного и гидроабразивного износа, в абразивных средах, для композитной броневой защиты личного состава и техники (классы Бр5, Бр6 по ГОСТ Р 50744–95). Размер и форма изделий в зависимости от назначения и требований заказчика. Свойства представлены в табл. 23. Помимо этого, в большом ассортименте абразивный инструмент и материалы на основе алмаза и кубического нитрида бора (круги и бруски на металлической, керамической, органической связке, шкурка и паста).

ООО «Вириал» (Санкт-Петербург) — <http://www.virial.ru>

Выпускает широкий ассортимент изделий и материалов:

- износостойкие изделия, в том числе узлы подшипников скольжения, из карбида кремния, карбида бора, диборида титана, вольфрамсодержащих и безвольфрамовых твердых сплавов, композиций на основе оксидов циркония и алюминия, из керамоматричных композитов;
- режущий инструмент и его рабочие части — пластины на основе кубического нитрида бора, керамические (на основе Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 и $SiAlON$), твердосплавные;

Таблица 22. Алюмооксидная керамика производства «Алокс» [76]

Марка	Al_2O_3 , мас. %	γ , г/см ³	σ_f , МПа	σ_c , МПа	E , ГПа	ν , км/с	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	HV , ГПа
АЛ1	97,0	3,85	250	1500	340	9,6	3,8	15,0
АЛ2	95,0	3,85	280	1680	350	9,65	4,0	15,5
АЛ3	94,0	3,70	300	1800	310	9,3	4,2	14,2
АЛ1М	95,0	3,91	400	2100	375	9,8	5,6	18,0

Таблица 23. Алюмооксидная керамика производства «ПазИ» (для всех марок $W = 0$ %)

Марка	Al_2O_3 , мас. %	γ , г/см ³	σ_f , МПа	σ_c , МПа	E , ГПа	ν , км/с	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	HV^* , ГПа
Б5	96,2	3,8	≥260	≥1700	≥340	9,3	3,8±0,2	13,2±0,2
Б6	96,0	3,8	≥250	≥1600	≥340	9,4	4,0±0,2	14,0±0,2
БИ9	96,0	3,85	≥270	≥1900	≥350	9,5	3,8±0,2	14,3±0,2
БИ11	96,5	3,80	≥300	≥2100	≥350	9,55	4,0±0,2	14,1±0,2

* При нагрузке 100 кг.

– продукцию из пироуглерода и пиролитического нитрида бора.

Оксидная керамика включает материалы на основе Al_2O_3 , ZrO_2 , частично стабилизированного оксидом иттрия, — $ZrO_2(Y_2O_3)$, а также корундоциркониевую композиционную керамику состава $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ (табл. 24).

ООО ПК «Техническая керамика» (г. Саратов) — <http://tehceramica.ru>

Выпускает керамику из оксида алюминия, стеатита, нонатитаната бария, нитрида бора и оксида бериллия. Характеристика алюмооксидной керамики: Al_2O_3 94,0–99,7 %, $\gamma \geq 3,60-3,96$ г/см³, $W \leq 0,02$ %, $\sigma_f \geq 310-320$ МПа, ТКЛР 5,7–7,9 ppm/K, $\rho \geq 10^{13}-10^{14}$ Ом·см, $E_{br} \geq 20-40$ кВ/мм, $\epsilon_r \leq 8,6-10,0$ (при 1 ГГц), $tg\delta 6 \cdot 10^{-4}-10 \cdot 10^{-4}$ (при 1 ГГц). Алюмооксидная керамика изготавливается в виде подложек стандартного размера 60×48 мм толщиной 0,7–5,0 мм, а также в виде изделий различной формы (стержни, трубки и др.). В том числе предлагаются металлизированные изделия с покрытиями Mo, W, Ni.

ООО «Техническая Керамика» (г. Белгород) — <http://техническая-керамика.рф>

Производит техническую и инженерную керамику из оксидов алюминия и циркония, а также из карбидов и боридов, в том числе композиционную. Выпускаются различные детали износостойкой, жаропрочной, высокопрочной, вакуумплотной керамики, включая изделия специального назначения, по условиям (чертежам) заказчика. Вся продукция изготавливается методом холодного изостатического прессования при давлении до 600–2000 МПа с последующим обжигом до 2200 °С. Сырье — импортное (китайское, японское, немецкое) и российское.

ООО ПК «Электрокерамика» (дер. Трошково Раменского района Московской обл.) — <http://www.elker.ru>

Предлагает мелющие и галтовочные тела (шары, цилиндры) из корунда, муллитокорунда, фарфора, керамические насадки (кольца Рашига, Пал-

ля, седловидные), трубки и стержни и другую продукцию из корунда, стеатита, форстерита, кордиерита, фарфора и ультрафарфора, а также керамическую массу.

ОАО «НИИВТ им. С. А. Векшинского» (Москва) — <http://www.niivt.ru>

Выпускает изделия различной формы из вакуумплотной электроизоляционной керамики ВК94-1 (22ХС) и ВК100-2 (КМ). Свойства керамики приведены в табл. 24.

ОАО «Плутон» (Москва) — <http://www.pluton.msk.ru>

Выпускает электровакуумные СВЧ-приборы. Производит вакуумплотную керамику марок ВК94-1 и ВК100-2 (см. табл. 25), а также изделия из вакуумплотной алюмонитридной керамики АН-95 с высокой теплопроводностью — не менее 80 Вт/(м·К), поглотительные керметы АН-35Ж, корундотитановую керамику КТ-30.

ОАО «Плазма» (г. Рязань) — <http://www.plasmalabs.ru>

Выпускает алюмооксидную керамику марок ВК94-1 (см. табл. 24) и АИ-1 (>94 % Al_2O_3 , γ 3,7 г/см³), которая может использоваться для электроизоляции, как износостойкая, прочная, огнеупорная (элементы насосов и фильер, насадки пескоструйных аппаратов, керны, лодочки, сопла горелок, в инструментах механической обработки). В том числе предлагаются изделия со шлифованной, полированной и глазурированной поверхностью, с резьбой, металлизированные.

ОАО «Донской завод радиодеталей» (г. Донской Тульской обл.) — <http://www.alund.ru>

Специализируется в области разработки и изготовления деталей из вакуумплотной алюмооксидной керамики (указана марка ВК94-1). Производит керамические, металлокерамические и стеклокерамические корпуса для интегральных схем, силовых полупроводниковых элементов, изоляторы электротехнических изделий и авто-

Таблица 24. Корундоциркониевая керамика производства «Вириал»

Назначение	Состав	γ , г/см ³	σ_f , МПа	E , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	HV , ГПа	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР, ppm/K
Для узлов трения	Al_2O_3	3,8–3,9	300–350	370–380	3,0–3,5	19–21	25–30	8,0–9,0
	$Al_2O_3-ZrO_2$	4,5–4,6	550–750	310–340	6,0–8,0	15–17	20–22	8,5–9,5
	ZrO_2	6,0–6,5	750–1050	200–210	8,0–10,0	12–13	20–30	10,0–11,0
Для режущего инструмента	$Al_2O_3-ZrO_2$	4,04–4,05	550–700	365–375	4,0–5,0	19–21	27–29	8,0–8,2
	$Al_2O_3-ZrO_2$	4,60–4,65	850–1200	310–340	6,0–8,0	17–18	20–22	8,5–9,5

Таблица 25. Вакуумплотная алюмооксидная керамика ВК94-1 и ВК100-2

Марка	γ , г/см ³	W , %	σ_f , МПа	ϵ_r		$tg\delta$		ρ , Ом·см
				при 1 МГц	при 1–10 ГГц	при 1 МГц	при 1–10 ГГц	
ВК94-1	$\geq 3,65$	$\leq 0,02$	≥ 320	$\leq 10,3$	$\leq 10,3$	$\leq 6 \cdot 10^{-4}$	$\leq 15 \cdot 10^{-4}$	$\geq 10^{13}$
ВК100-2	$\geq 3,88$	$\leq 0,02$	≥ 320	$\leq 10,5$	$\leq 10,1$	$\leq 2 \cdot 10^{-4}$	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	$\geq 10^{14}$

мобильных свечей зажигания, носители катализаторов.

ООО «Керамика» (Санкт-Петербург) — <http://ceramics.sp.ru>

Фирма была образована на базе Государственного научно-исследовательского института резисторов и конденсаторов «Гириконд», занимается разработкой и производством керамических материалов, элементов, изделий ВЧ- и СВЧ-техники (дielekтрические резонаторы, волноводы, подложки, пластины, порошки для конденсаторов и т. п.). Химический состав конкретных изделий не указывается, но в общем списке керамических материалов для электроники ВЧ- и СВЧ-диапазонов оксид алюминия (корунд) фигурирует наряду с другой керамической составов MgO–SiO₂, MgO–TiO₂, BaO–TiO₂, SrTiO₃ и др.

АО «Подольскогнеупор» (г. Подольск Московской обл.) — <http://www.podolskogneupor.ru>

Производит техническую керамику на основе оксида алюминия (трубки, стержни, ролики, чехлы для термпар, тигли, лодочки, мелющие шары) и карбида кремния преимущественно огнеупорного назначения. Помимо указанной в табл. 26 керамики из Al₂O₃ в ассортименте корундовые шары BW-001–BW-004 диаметром 1–60 мм следующего состава, мас. %: > 92 Al₂O₃, < 7 SiO₂, < 0,1 Fe₂O₃, < 2(CaO + MgO); γ 3,7–3,6 г/см³, водопоглощение < 0,01 %. Выпускаются также муллитокремнеземистый фарфор марок МКР-50 и МКР-72, ролики ОК969, ОК979, ОК989 и ОК999 с содержанием Al₂O₃ > 72, >76, >81 и > 85 % и другая продукция.

ЗАО НТЦ «Бакор» (Москва) — <http://www.ntcbakor.ru>

Производит огнеупоры различного состава (хромитокорундовые, корундомуллитовые, бадделитокорундовые и др.), огнеупорные мертели и бетоны (состава Al₂O₃–ZrO₂–Cr₂O₃), керамические втулки и фасонные изделия (от 90 до 99,5 % Al₂O₃), корундоциркониевые изделия марок КТЦ (от 70 до 90 % Al₂O₃, от 2,5 до 17 % ZrO₂) в виде плит, брусьев и т. п., корундовые и периклазовые тигли (86–97 % Al₂O₃, W до 21 %, σ_c ≥ 40 МПа).

АО «Боровичский комбинат огнеупоров»

(г. Боровичи Новгородской обл.) — <http://aabko.ru>

Выпускает шамотные, муллитовые, муллитокорундовые и корундовые огнеупоры общего и специального назначения (футеровка, трубы и другие изделия для разлива стали и т. д.) — грубую керамику с 32–95 мас. % Al₂O₃, W 12–30 %, σ_c 13–80 МПа. Кроме того, в ассортименте изделия на основе оксида циркония, оксидоуглеродные и оксидографитовые составов Al₂O₃–C, ZrO₂–C, легковесные теплоизоляционные. Предлагается широкий перечень неформованных огнеупоров (порошки шамота и огнеупорной глины, наполнители, мертели, набивные массы, сухие смеси для огнеупорных бетонов, в том числе с содержанием Al₂O₃ до 94 %). Кроме того, выпускается реактивный глинозем ГРТ — микропорошок корунда с удельной поверхностью 0,85 м²/г, параметры распределения частиц по размерам D₅₀ = 2,5 мкм и D₉₀ = 7,5 мкм, доля примесей, мас. %: SiO₂ ≤ 0,05, Fe₂O₃ ≤ 0,1, Na₂O ≤ 0,35.

ООО «Микроинтек» (Екатеринбург) — <https://microintech.ru>

Осуществляет исследования, разработку технологий и производство специальных сортов оксидов и гидроксидов алюминия, является резидентом фонда Сколково (регистрационный номер 1120179). Продукция выпускается под маркой MITALOX. В частности, наиболее мелкодисперсный порошок оксида алюминия MITALOX 5-95 характеризуется гранулометрическим составом D₅₀ = 5 мкм, имеет удельную поверхность 3 м²/г и содержит 92–95 % α-Al₂O₃, ≤ 0,03 % Fe₂O₃, ≤ 0,015 % SiO₂, ≤ 0,3 % Na₂O.

ООО «Нанокорал» (г. Тюмень) — <https://www.nanokoral.com>

Компания является резидентом фонда Сколково (регистрационный номер 1120916). Среди прочих заявлено о следующих проектах:

- Разработка новых видов композиционных броневых керамических материалов. Разработка высокоплотной керамики на основе Al₂O₃ с добавкой нанопорошка 2–4 мас. % эвтектического состава в системе Al₂O₃–ZrO₂–Y₂O₃ позволит обеспечить образование при спекании беспористой монолитной мелкокристаллической

Таблица 26. Корундовые изделия (чехлы термпар, трубки, тигли, лодочки) производства «Подольскогнеупор» (для всех марок W = 0 %)

Марка	Al ₂ O ₃ , мас. %	γ, г/см ³	σ _r , МПа	σ _c , МПа	λ, Вт/(м·К)	ТКЛР ¹ , ppm/К	ρ, Ом·см	E _{br} , кВ/мм	ε _r ²	T _{max} , °C
МКР-95	≥ 95	≥ 3,70	–	–	–	–	–	12,0	–	1600
МКР-99	≥ 99	≥ 3,85	–	–	–	–	–	15,0	–	1700
–	95	3,60	360	2070	16,0	7,6	> 10 ¹³	8,3	9,0	1550
–	99	3,89	550	2600	30,0	7,9	> 10 ¹⁴	8,7	9,7	1700
–	99,7	3,96	550	2600	30,4	8,2	> 10 ¹⁴	8,7	9,7	1800

¹ При 25–1000 °C.

² При 1 МГц.

структуры с размерами кристаллов 2–3 мкм; σ_f такой керамики достигает 500 МПа и более, K_{Ic} 6–7 МПа·м^{0,5}, $HV \sim 20$ ГПа. В настоящее время для армирования керамики начинают широко применять углеродные нанотрубки. Имеющиеся опытные данные показывают, что введение небольшого количества нанотрубок (1–5 мас. %) повышает трещиностойкость примерно в 2,5 раза при высокой относительной плотности получаемой корундовой керамики. Если обеспечить сочетание в оксиде алюминия добавок нанопорошка эвтектики системы $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ и углеродных нанотрубок, то можно получить новый композиционный материал, превосходящий по своим свойствам существующие. Его γ может быть не выше 4,1 г/см³, σ_f достигать 600 МПа, а K_{Ic} составлять 8–9 МПа·м^{0,5}.

• *Разработка технологии нового наноструктурированного керамоматричного композита на основе Al_2O_3 для электрооптических систем и электроники.* Для изготовления изделий силовой и СВЧ-электроники нового поколения необходимы совершенно беспористые материалы с мелкокристаллической и равнокристаллической структурой, позволяющей после шлифовки и полировки получать высокую чистоту поверхности с $Rz \sim 0,01$ мкм при полном отсутствии пор и других дефектов. Эту задачу предлагается решать путем разработки технологии, включающей использование новых добавок эвтектического типа для спекания алюмооксидной композиционной керамики с обеспечением равнокристаллической структуры и обладающей оптическими свойствами, как у монокристаллического корунда.

• *Беспористая биокерамика на основе Al_2O_3 чистотой 99,5 %.* Разработана технология получения высокоплотной алюмооксидной керамики для эндопротезов суставов би- и трисоставной конструкции. Составные части выполнены из различных по структуре видов керамики: пористой керамики с биоактивным наноструктурированным керамическим покрытием для элементов, контактирующих с костью, и биоинертной высокопрочной керамики с антиабразивным керамокристаллическим поверхностным слоем для элементов пар трения на основе Al_2O_3 и ZrO_2 . Параметры керамики: γ 4,01 г/см³, σ_f 400 МПа, K_{Ic} 5 МПа·м^{0,5}.

Кроме того, производятся электроизолирующие подложки на основе Al_2O_3 марки НК-А(499) для электроники, которые обладают следующими свойствами: содержание Al_2O_3 99 %, цвет белый прозрачный, γ 4,02 г/см³, σ_f 600 МПа, E 370 МПа, HV 20,5 ГПа, λ 38 Вт/(м·К), $\rho > 10^{15}$ Ом·см, $E_{br} > 15$ кВ/мм, ϵ_r 9,9 (при 1 МГц), $tg\delta$ $1 \cdot 10^{-4}$ (при 1 МГц), шероховатость поверхности 1 нм.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (Москва) — <https://scidbase.muctr.ru>

Среди представленных научно-прикладных разработок следует отметить проект по высокопрочной керамике из Al_2O_3 и $Al_2O_3-ZrO_2$ [77]. Добавки эвтектических составов в количестве 1–5 мас. % позволяют снизить температуру спекания в воздушной среде от 1700–1750 до 1300–1550 °С, что дает возможность использовать для обжига наиболее экономичные печи с нагревателями из SiC. Материалы могут быть использованы в качестве элементов запорной арматуры, мелющих тел мельниц, режущего инструмента, износостойких конструкционных деталей различного назначения, вакуумплотной керамики для металлокерамических узлов, инденторов для определения твердости сталей различных марок, электроизоляторов. Исходя из предъявляемых требований и условий применения, заготовки могут формироваться разными способами — полусухим либо горячим прессованием, пластическим формованием, горячим литием.

В качестве исходного алюминийсодержащего сырья используется гидроксид алюминия. Упрочняющим компонентом является частично стабилизированный ZrO_2 , синтезируемый методом гетерофазного химического осаждения. Порошок состоит из агрегатов размера 0,5–1,0 мкм, которые, в свою очередь, представлены частицами размерами 20–40 нм. Для жидкофазного спекания предлагаются эвтектические многокомпонентные добавки типа $M'O-Al_2O_3-M''O_y$, где M' — катион металла модифицирующего оксида; M'' — «кислый» катион ($M' - Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}$ и Cu^{2+} ; $M'' - Si^{4+}$).

Свойства разработанных материалов: средние размеры кристаллов корунда 3–6 мкм, кристаллов ZrO_2 0,2–1,0 мкм, средняя γ 3,75–4,20 г/см³, открытая пористость нулевая, закрытая — межкристаллическая, размер пор от менее 1 до 2 мкм, их содержание 1–2 об. %, средний σ_f (трехточечный изгиб) 350–650 МПа, K_{Ic} 8–10 МПа·м^{0,5}, микротвердость HV 13–15 ГПа, модуль Вейбулла 15–18.

Заявлены высокие физико-механические свойства керамики при минимальной температуре спекания и введении незначительных количеств модифицирующих добавок. Проведены опытно-промышленные испытания разработанных материалов в ЗАО «Кировстройфарфор» (г. Киров Калужской обл.), ОАО «Дулевский красочный завод» (г. Дулево Московской обл.); на ряд материалов выпущены технические условия.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск) —

<http://www.solid.nsc.ru/institut/labs/GrOxideCeramics>

Основными направлениями проводимых исследований являются механохимический синтез порошков оксидов и нитридов металлов, тонкое

и сверхтонкое измельчение неорганических веществ, спекание наноструктурированных материалов. Среди научно-прикладных результатов:

- разработка методик получения плотной корундовой керамики без добавок с размерами зерен 0,1–0,2 мкм при температурах спекания 1200–1250 °С;

- сверхтонкое измельчение α - Al_2O_3 с получением слабоагрегированных порошков со средним размером частиц от 15 до 60 нм;

- метод получения нанокompозитного порошка Al_2O_3 - ZrO_2 и его спекание в наноструктурированный материал с $\sigma_f > 600$ МПа;

- разработка технологии получения корундовой бронекерамики из нанопорошка α - Al_2O_3 с размером частиц около 100 нм.

В связи с этим представляют интерес результаты, описанные в публикации [78]. Для сопоставления авторами [78] были изготовлены образцы корундовой керамики из коммерчески доступного глинозема марок ГН, ГЭФ, МГ и ГРТ российского производства, из глинозема Almatiss 1200 (Германия) и нанопорошка собственного изготовления¹⁵. Установлено, что керамика с приемлемой плотностью 3,87–3,90 г/см³ и микротвердостью около 15,5 ГПа (как у образцов из импортного глинозема Almatiss) может быть изготовлена из глинозема марок ГН, МГ и ГРТ только после его химической очистки соляной кислотой и механической обработки в мельнице. В отличие от этого спеканием при 1300 °С нанопорошка, состоящего из сферических частиц размерами около 120 нм, была получена наноструктурированная керамика с более высокими плотностью и твердостью (γ 3,94 г/см³, HV 18,9 ГПа при нагрузке 0,5 кг).

Научно-образовательный инновационный центр «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета (г. Томск) — <http://portal.tpu.ru/departments/centre/nano/dev>

В центре разработан метод сухого формования нанопорошков (без связок и пластификаторов) в пресс-формах специальной конструкции (коллекторные) или с применением ультразвука для последующего изготовления керамики. Разработанные технологии производства были переданы в ОАО «НЭВЗ-Союз»¹⁶ и используются для изготовления алюмооксидных подложек, кольцевых изоляторов и бронекерамики, корундоциркониевой запорной арматуры [79]. Ведутся разработки керамики разнообразного функционального назначения (прозрачная люминесцентная, прозрачная в видимом и ИК-диапазоне,

¹⁵ Производителем нанопорошка указано ЗАО «Нанокompозит», директором которого является один из авторов статьи Г. Р. Карагедов.

¹⁶ К настоящему времени преобразовано в ЗАО «НЭВЗ-Керамикс».

теплопроводная диэлектрическая, бронезащитная, легкая магнитная, с высокотемпературной сверхпроводимостью, пьезо- и сегнетоэлектрическая) различного состава (ZrO_2 - Y_2O_3 , $\text{Nd-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Sr,Ca})\text{TiO}_3$, Ba-W-Ti-O и др.).

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск) —

<http://www.ispms.ru/ru/production/47>

Разработана технология плазмохимического синтеза из нанопорошков на основе ZrO_2 и Al_2O_3 высокопрочных и высоковязких керамических материалов с нанокристаллической структурой. Согласно спецификации γ 5,9–6,0 г/см³, σ_f 1000–1200 МПа, K_{Ic} 8–14 МПа·м^{0,5}. Указанная плотность соответствует доминирующей доле ZrO_2 в материале. Приведенные патенты описывают способы получения композитов ZrO_2 - Al_2O_3 не только с преобладанием ZrO_2 , но и с варьированием содержания Al_2O_3 в широком диапазоне (10–80 мас. %). Предлагаются передача технологии по лицензии, поставки керамических композитов, разработки по техническому заданию.

Оценивая ситуацию с отечественными производителями, следует отметить, что в России осуществляется выпуск корундовой и алюмооксидной керамики, которая соответствует выпускаемой за рубежом. Среди производителей — крупные и средние предприятия, которые занимались выпуском подобной продукции десятилетиями ранее, малые фирмы, в том числе возникшие в рамках программы импортозамещения. Преимущественно выпускается керамика по технологическим разработкам, сделанным или заложенным еще в советское время (марок ВК, ВО, МКР и т. п.). Отчасти это связано с тем, что основной ресурс улучшения свойств собственно корундовой керамики при сохранении ее низкой стоимости, вероятно, исчерпан. Выпускается корундовая керамика высокой чистоты ($\geq 99,7$ %); сведений о выпуске корундовой керамики чистотой 99,8–99,9 % не имеется. Некоторые предприятия выпускают корундоциркониевую керамику и композиты с оксидом алюминия. Осуществляется выпуск сапфира на мировой рынок. Отдельными организациями заявлено о намерении начать выпуск наукоемкой инновационной продукции с параметрами на уровне мировых достижений или начат такой выпуск.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 10.8003.2017/8.9.

Библиографический список

73. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители. Технологии и исследования в области алюмоок-

сидной керамики / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 2. — С. 13–22.

74. **Жарский, И. М.** Материаловедение / И. М. Жарский, Н. П. Иванова, Н. А. Свидунович. — Минск : Высшая школа, 2015. — С. 220.

75. НЭВЗ-Керамикс // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://www.sibsiu.ru/files/news/20150908/НЭВЗ-Союз.pdf>.

76. **Зайцев, Г. П.** Корундовая бронекерамика: опыт производства и применения / Г. П. Зайцев // Экспертный союз. — 2012. — № 3 (24). <http://www.unionexpert.ru/index.php/news/item/287-alumina-bronekeramika-experience-of-production-and-use>.

77. **Лукин, Е. С.** Высокопрочные материалы на основе оксида алюминия и системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с пониженной температурой спекания / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <https://scidbase.muctr.ru/16-0246/index.htm>.

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

Myz', A. L. Evaluation of domestic alumina as raw material for structural ceramic / A. L. Myz', G. R. Karagedov, N. Z. Lyakhov // Glass and Ceramics. — 2016. — Vol. 73, № 1/2. — P. 66–70. DOI 10.1007/s10717-016-9827-6.

79. **Хасанов, О. Л.** Новые методы компактирования сухих нано- и полидисперсных порошков под ультразвуковым воздействием и коллекторным способом. Консолидация керамических наноматериалов методом SPS / О. Л. Хасанов // [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://lemc-lab.mephi.ru/content/file/news/khasanov.pdf>. ■

Получено 18.02.19
© А. М. Абызов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HT-CMC/10th
22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция
10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites
ht-cmc10.org

**10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ
МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (HTCMC)**



ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTCMC
- Перспективные технологии производства HTCMC: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
 - сверхвысокотемпературная керамика (УНТС)
 - нанонаполненные тернарные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод / углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность HTCMC
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTCMC
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)





Эмад М. Эвайс¹ (✉), Ибрагим М. И. Байуми²

¹ Центральный научно-исследовательский институт металлургии (CMRDI), Отделение огнеупорных материалов и керамики (RCMD), г. Каир, Египет

² Компания «Суэцкий Цемент», г. Каир, Египет

УДК 666.762.3:66.041.491.043.1(548.7)

ВЛИЯНИЕ ГЕРЦИНИТОВОЙ ШПИНЕЛИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНОКАЛЬЦИЙЦИРКОНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ВРАЩАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТНЫХ ПЕЧЕЙ

Магнезиальнокальцийциркониевые (MCZ) композитные изделия испытаны в переходной зоне цементных печей. Такие изделия представляют интерес, поскольку не оказывают отрицательного влияния на окружающую среду и демонстрируют высокую износостойкость при воздействии на них цементного клинкера при повышенных температурах. Такие модификаторы, как герцининовая шпинель $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (FA), можно добавлять в небольших количествах в состав MCZ-изделий для повышения их эластичности, улучшения способности к образованию защитного покрытия на поверхности футеровки, а также создания ее упрочненной структуры. В настоящем исследовании разное количество FA (2, 4 и 6 мас. %) добавляли в MCZ-клинкер, изготовленный из магнезита и ZrO_2 (9,8 мас. %). Затем исследовали параметры уплотнения материала, предел прочности при сжатии при низкой температуре (CCS), степень воздействия компонентов цементного клинкера и другие технические характеристики изделий из этого материала. Максимальная прочность изделий была получена при введении 2 мас. % добавки FA, однако большое количество микротрещин и образование стеклофазы не позволили продолжить дальнейшее увеличение количества FA. Глубина проникновения компонентов цементного клинкера в MCZ-FA-изделия уменьшалась по мере увеличения количества добавки FA; по мере дальнейшего увеличения количества FA происходило снижение глубины проникновения. Кроме того, характер защитного покрытия и термостойкость изделий значительно улучшались при увеличении количества добавки FA до 6 мас. %. Изделия с разным содержанием FA можно использовать для футеровки зон вращающихся цементных печей, в которых наблюдаются разнообразные условия для образования защитного покрытия.

Ключевые слова: MCZ-композиты, герцининовая шпинель (FA), цементный клинкер, защитное покрытие, термостойкость (TSR), предел прочности при сжатии при низкой температуре (CCS).

ВВЕДЕНИЕ

Производство цемента является энергоемким процессом, в ходе которого сырье подается в печь и подвергается термообработке в диапазоне 1200–1500 °С, в результате чего получается цементный клинкер. Зоны цементной печи, показанные на рис. 1, классифицируются в соответствии с их тепловым профилем, и обработка материала в печи осуществляется до тех пор, пока он не становится готовым к разгрузке. При этом на футеровку печи действует множество различных условий и нагрузок [1]. Футеровка, которая способна выдерживать высокие температуры,

щелочность и коррозионные воздействия, играет очень важную роль в работе печи; без нее ее кожух печи придет в негодность после нескольких часов эксплуатации [2].

В качестве основного компонента огнеупоров для футеровки цементных печей были использованы материалы на основе MgO, поскольку они способны выдерживать при высоких температурах воздействие цементного клинкера. Оксид магния плавится при 2800 °С, обладает высокой устойчивостью к щелочным флюсам и шлакам, используется в производстве цемента, стекла, металлов благодаря разумной стоимости и отличным свойствам [3]. В футеровке цементных печей он используется не только из-за его высоких ТКЛР и теплопроводности, но и потому, что у пресованных изделий, полученных из смеси MgO с модификаторами, появляются такие свойства, как термостойкость, упругость, способность



Эмад М. Эвайс
E-mail: dr_ewais@hotmail.com

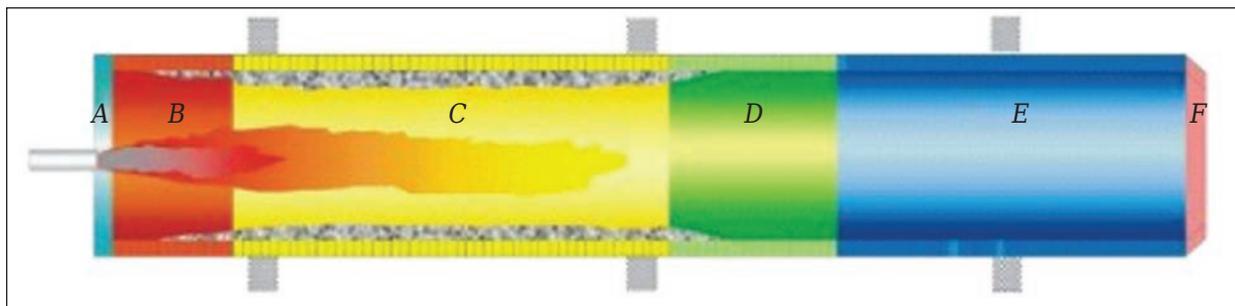


Рис. 1. Принципиальная схема зон вращающейся цементной печи: А — разгрузочная головка; В — нижняя переходная зона; С — верхняя переходная зона; D — зона спекания; E — зона кальцинирования; F — приемный конус [1]

к образованию защитного покрытия. В качестве модификаторов используются магнезиально-глиноземистая шпинель, диоксид циркония и герцинит [4]. Формованные изделия из магнезиальногерцинитовой шпинели ($MgO-FeAl_2O_4$) используются для футеровки вращающихся цементных печей (в качестве альтернативы опасным магнезиальнохромитовым изделиям) благодаря их отличным механическим свойствам, гибкости, способности к образованию защитного покрытия и коррозионной стойкости в восстановительных условиях [5], а также в зонах печей с высокой механической нагрузкой, таких как переходные зоны или зона кальцинирования, в которой необходимо создание защитного покрытия.

Герцинит $FeAl_2O_4$ представляет собой бинарный оксид, встречающийся в природе. Он обладает высокими температурой плавления ($1780\text{ }^\circ\text{C}$), твердостью (8,5 по шкале Мооса) и превосходными тепловыми свойствами. Он может быть синтезирован в ходе либо твердофазной реакции, либо плавления. Недавно герцинит был синтезирован при относительно низких температурах золь-гель методом [6]. Авторы статьи [7] разработали магнезиальногерцинитовые изделия путем введения $Fe(Mg)O \cdot Al_2O_3$ в соединения, содержащие MgO . Добавка FA в огнеупорную структуру MgO способствует образованию защитного покрытия, благодаря которому уменьшается химическое воздействие клинкера на футеровку цементной печи. Как правило, оптимальное содержание шпинели в магнезиальногерцинитовых изделиях составляет от 3,5 до 7,0 мас. % [8, 9]. При этом снижается их хрупкость в результате несоответствия ТКЛР, в том числе в процессе обжига.

Таким образом, FeO , имеющийся в герцините, переходит в матрицу из MgO , в результате чего в кристаллической шпинели образуются пустоты, которые заполняются MgO . Объем герцинита расширяется, и образуются новые микротрещины [10]. Благодаря этому механизму даже изделия, находящиеся под сильным химическим воздействием щелочных солей, приобретают отличные термомеханические свойства. Однако при содержании герцинита выше 7 мас. % хрупкость изделий почти не возрастает [11–13]. В ходе реакции между MgO

и герцинитом $FeAl_2O_4$ при высоких температурах образуется композитная шпинель из $MgFe_xAl_{2-x}O_4$ и $MgFe_2O_4$ [14]. Авторы статьи [15] сообщают, что герцинит окисляется в воздухе при $600\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием $\gamma-Al_2O_3$ и $\gamma-Fe_2O_3$.

Интересной альтернативой для замены магнезиальногерцинитовых изделий в настоящее время являются магнезиальнокальцийциркониевые. $CaZrO_3$ совместим с MgO и силикатами портландцемента, поскольку он почти не вступает в реакции при высоких температурах. Никакая эвтектическая система не образуется до $2060\text{ }^\circ\text{C}$. $CaZrO_3$ обладает отличными тепловыми свойствами, не подвержен проникновению основных флюсов из клинкера [16, 17] и может использоваться в качестве датчика, многослойного керамического конденсатора, диэлектрического датчика, твердого электролита или катализатора [18, 19]. Теоретически $CaZrO_3$ содержит 31,3 мас. % CaO и 68,7 мас. % ZrO_2 . Природный аналог $CaZrO_3$ не был обнаружен до 2008 г. Однако в промышленности он производился в больших объемах, поскольку очень редко встречался в природе из-за высокой температуры кристаллизации, и вместо него образовывался $ZrSiO_4$ вследствие высокой реакционной способности кремнезема [20]. $CaZrO_3$ обычно синтезируется выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$ твердофазной реакцией CaO или $CaCO_3$ с ZrO_2 , размер зерен образовавшегося $CaZrO_3$ соотносится с размером зерен предшественника ZrO_2 . ТКЛР $CaZrO_3$ составляет от $8,5 \cdot 10^{-6}$ до $11,8 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ в диапазоне от 20 до $900\text{ }^\circ\text{C}$ [21].

Авторы статьи [22] исследовали поведение магнезиальнокальцийциркониевых (MCZ) изделий во вращающихся цементных печах и установили, что эти изделия обладают превосходной стойкостью к разрушению и отлично удерживают защитное покрытие, но легко отслаиваются в зонах с высокими механическими нагрузками. Герцинитовую шпинель можно использовать в небольших количествах для улучшения сцепления между MgO и композитной структурой $CaZrO_3$. Для оценки влияния FA на фазы $MgO-CaZrO_3$ авторы статьи [23] разработали четыре огнеупорных состава: один из них без добавки герцинита, а остальные с его различным количеством. Оказалось, что добавка электроплавле-

ного герцинита повышает предел прочности при сжатии всех огнеупорных составов MgO–CaZrO₃ с добавкой герцинита. Герцинит находится на границе между частицами фаз MgO и CaZrO₃, выступая в качестве связующего звена между этими фазами. Авторы статьи [24] обнаружили, что образцы, содержащие 6 мас. % FA, демонстрируют максимальный предел прочности при сжатии и содержат наиболее оптимальное количество шпинели (4,8 мас. %), требуемой для достижения максимального модуля разрыва как при низкой, так и при высокой температуре.

Анализ отслуживших MgO–CaZrO₃-огнеупоров показал, что добавка герцинита в количестве до 5 мас. % улучшает их твердость, поскольку FA имеет более низкую температуру плавления (1780 °C), чем MgO (2800 °C) и CaZrO₃ (2340 °C), что повышает уплотнение материала. Однако при высоких концентрациях герцинита тепловое расширение способствует образованию сверхмикротрещин в структуре материала, что может привести к снижению его прочности [25]. В настоящем исследовании разные количества герцинита (2, 4 и 6 мас. %) были добавлены в состав формованных изделий, изготовленных из MCZ-композиата, который был произведен из магнезита и 9,8 мас. % ZrO₂. Были смоделированы условия массового производства формованных изделий в огнеупорной промышленности и определены их свойства.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Магнезит был добыт в восточном карьере, расположенном в районе Сул-Хамид, Египет, а добавка ZrO₂ поставлена компанией El-NASR, занимающейся производством материалов для огнеупорной и керамической промышленности (SORNAGA). Ранее [26] был проведен детальный анализ этих материалов. Цементный клинкер для испытания на смачиваемость был поставлен цементным заводом Helwan (г. Хелуан, Египет), FA предоставлена компанией RHI Magnesita, Австрия. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав исходных материалов, мас. %

Компонент состава	Магнезит	ZrO ₂	Сырой цементный клинкер
MgO	36,30	–	3,28
SiO ₂	2,88	0,75	16,80
Al ₂ O ₃	0,17	0,30	5,42
Fe ₂ O ₃	0,73	0,12	2,96
CaO	11,22	–	60,93
K ₂ O	–	–	2,33
Na ₂ O	–	–	1,42
SO ₃	–	–	1,40
Cl	–	–	1,76
ZrO ₂	–	98,83	–
Δm _{прк}	48,70	–	3,70

Ход подготовки. Состав, выбранный для изготовления формованных изделий, содержал 90,20 мас. % магнезита и 9,8 мас. % ZrO₂. Из смеси была изготовлена шихта в количестве 4 кг. Смесь замешивали с 40 мас. % дистиллированной воды в планетарной шаровой мельнице в течение 1 ч при частоте вращения 350 об/мин, а затем высушивали при 80 °C в течение 24 ч, измельчали в вибрационной чашечной мельнице в течение 40 с и просеивали через сито с размером ячейки 2 мм. Далее материал подвергали одноосному прессованию при 95 МПа в течение 30 с. Полученные изделия (брикеты) цилиндрической формы толщиной 60 и диаметром 52 мм высушивали при 100 °C в течение 72 ч, а затем обжигали при оптимальной температуре спекания (1550 °C) в течение 2 ч при скорости нагрева 2 °C/мин до достижения 1150 °C и 3 °C/мин до достижения 1550 °C. Обожженные брикеты измельчали в щековой дробилке, а затем просеивали и классифицировали на частицы разного размера для проведения следующего этапа испытаний. Результаты ситового анализа синтезированного MCZ-материала: –4,7 + 2,83 мм (16,4 %), –2,83 + 1,19 мм (36,08 %), –1,19 + 0,595 мм (22,96 %), –0,595 + 0,250 мм (6,56 %), –0,044 мм (18 %) по модели гранулометрического состава Родригеса [27]. Частицы разных размеров смешивали с 2, 4 и 6 мас. % FA и из полученной массы прессовали MCZ-композитные изделия. Состав изделий приведен в табл. 2. Изделия в виде цилиндров высотой 10,0 и диаметром 23,0 мм получали методом одноосного прессования под давлением 190 МПа в течение 30 с. В качестве связующего использовали поливиниловый спирт. Брикеты высушивали при 100 °C в течение 48 ч, а затем обжигали при 1550 °C с выдержкой 2 ч при скорости нагрева 2 °C/мин до 1150 °C и 3 °C/мин до температуры обжига.

Таблица 2. Состав исследованных MCZ-изделий с разным количеством добавки FA

Обозначение изделия	Состав, мас. %	
	MCZ*	FA (FeAl ₂ O ₄)
В0	100	0
BF2	98	2
BF4	96	4
BF6	94	6

* MCZ — магнезитовый клинкер, содержащий 9,8 мас. % ZrO₂.

Характеристики. Параметры уплотнения, такие как открытая пористость (AP) и кажущаяся плотность (BD) спеченных масс, определяли методом Архимеда. Образцы погружали в этанол с использованием вакуума под давлением в соответствии со стандартом ASTM C830-00(2000). Было выведено среднее значение показателей AP и BD из результатов трех испытаний. Обожженные образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с использованием метода получения изобра-

жений в отраженных электронах (QuantaFEG 250, Голландия). Микроскоп был подключен к рентгеноспектральному анализатору на основе метода энергетической дисперсии (EDX). Предел прочности при холодном сжатии образцов измеряли при сжатии 1,3 мм/мин с использованием машины марки УН-Ф 1000 KN компании Shimadzu, Япония. Была выведена средняя величина предела прочности из результатов трех полученных значений. Способность к образованию защитного покрытия и стойкость к проникновению портландцементного клинкера были определены следующим образом: брикеты, сформованные из сырого цементного клинкера, были установлены на поверхность MCZ-FA-изделий. Брикеты в виде цилиндров толщиной 5 и диаметром 6 мм получали при одноосном пресовании под давлением 5 МПа. Контрольные образцы высушивали при 100 °C в течение 24 ч, а затем обжигали при 1500 °C в течение 2 ч при скорости нагрева 10 °C/мин до достижения конечной температуры. Термостойкость измеряли путем сушки трех образцов каждой партии при 100 °C в течение 48 ч с последующим нагревом до 950 °C в течение 10 мин для каждой теплосмены, а затем гасили водой и снова нагревали до разрушения. Было выведено среднее значение термостойкости из результатов трех испытаний.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры уплотнения. Показатели *BD* и *AP* MCZ-изделий с переменным количеством *FA* показаны на рис. 2, а. Заметного изменения *BD* из-

делий не произошло из-за небольших количеств добавленной *FA*. Таким образом, показатели абсолютной плотности *MgO* и *FA* составляют соответственно 3,05 и 3,95 г/см³. При низком содержании герцинита (2 мас. %) *BD* немного увеличивается благодаря улучшению спекания из-за образования жидкой фазы, хотя никаких значительных изменений не наблюдается за счет повышенного количества стеклофазы при введении *FA* низкой плотности. *BD* немного увеличивается от 3,34 г/см³ у образцов без *FA* до 3,37 г/см³ у образцов с 2 мас. % *FA*, а затем уменьшается до минимума (3,32 г/см³) при содержании *FA* 6 мас. %. При увеличении концентрации герцинита от 2 до 4 мас. % плотность образцов уменьшалась из-за больших различий ТКЛР *MgO* (~13,5·10⁻⁶ °C⁻¹), *CaZrO₃* (~7,0·10⁻⁶ °C⁻¹) и *FeAl₂O₄* (~9,8·10⁻⁶ °C⁻¹). Это привело к возникновению микротрещин, что подтверждает выводы авторов работы [25]. Механизм образования трещин объясняется тем, что *FeO* герцинита диффундирует в располагающийся рядом *MgO*. Таким образом, в кристаллической структуре шпинели образуются пустоты, которые затем заполняются *MgO*, в результате чего увеличивается объем герцинита и образуются новые микротрещины [10]. Герцинит плавится при более низкой температуре (1780 °C), чем *MgO* и *CaZrO₃*. При еще более низких температурах могут образовываться также более легкоплавкие жидкие фазы в системах *CaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃*, *MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃* и *MgO-CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃*. Линейная и объемная усадка MCZ-изделий с разным количеством добавки *FA* показана на рис. 2, б.

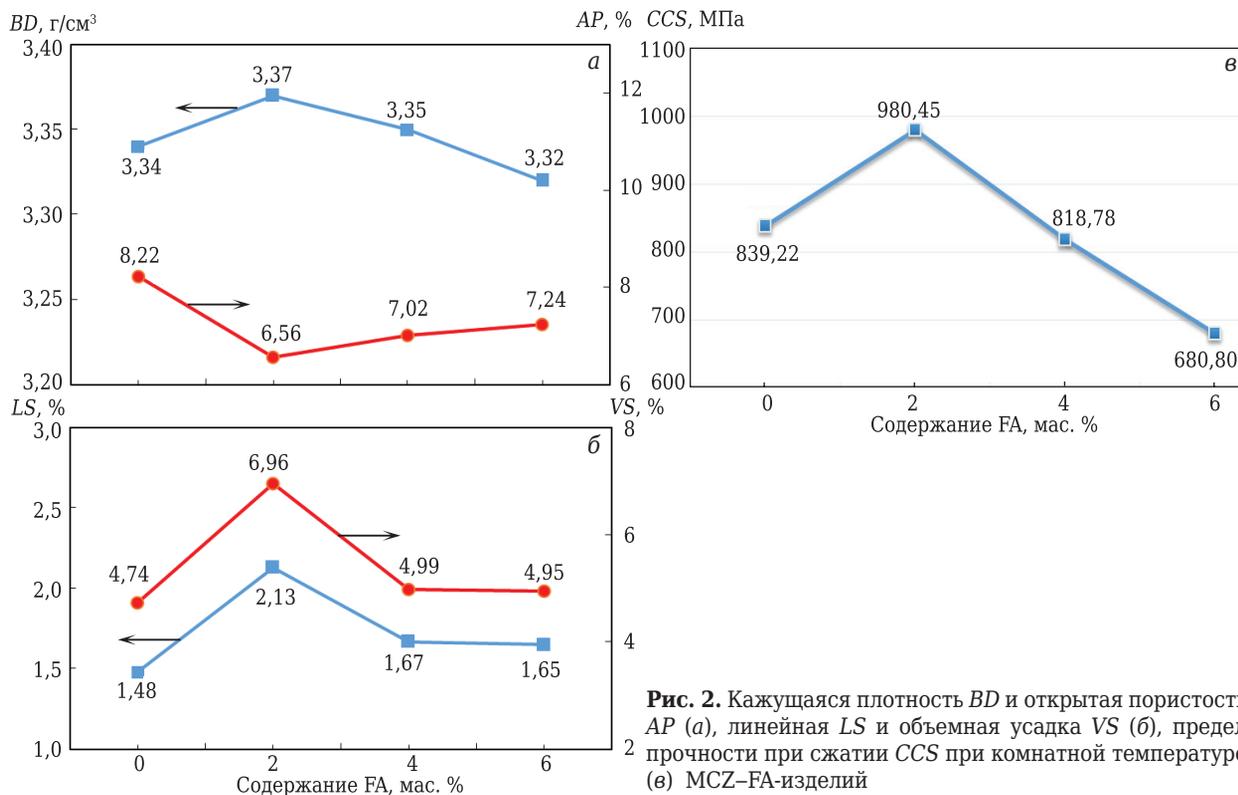


Рис. 2. Кажущаяся плотность *BD* и открытая пористость *AP* (а), линейная *LS* и объемная усадка *VS* (б), предел прочности при сжатии *CCS* при комнатной температуре (в) MCZ-FA-изделий

Максимальная LS и VS 2,13 и 6,96 % наблюдается при самой высокой плотности МСЗ-изделий (3,37 г/см³), которая достигнута при введении в них 2 мас. % добавки FA .

Предел прочности при сжатии при низкой температуре. Предел прочности при сжатии (CCS) МСЗ-изделий с разным количеством герцинита показан на рис. 2, в. Значения прочности соответствуют параметрам LS и VS . Максимальные значения CCS наблюдаются при введении 2 мас. % FA . При этом показатель CCS увеличивается на 16,8 %, что может быть объяснено образованием керамической связки из FA между MgO и $CaZrO_3$. Плавление шпинели происходит раньше, чем MgO и $CaZrO_3$, из-за более низкой температуры плавления (1780 °С), которую можно свести к минимуму с применением минерализаторов. Таким образом, жидкая фаза заполняет открытые поры между зернами, что способствует процессу спекания. Прочность не была значительно улучшена в результате увеличения количества стеклофазы, поскольку FA растворяется с выходом в расплав железа и глинозема. По мере увеличения количества FA CCS снижается до минимума (680,8 кг/см²) в образцах с 6 мас. % добавки FA , или на 18,9 % по сравнению с прочностью образцов без добавки. Это может быть объяснено увеличением содержания FA выше граничных значений, при которых микротрещины, образующиеся в результате несоответствия ТКЛР $CaZrO_3$, MgO и $FeAl_2O_4$, становятся губительными для прочности. Кроме того, повышенное количество стеклофазы, являющееся результатом растворения FA с частичным обогащением глиноземом и железом, приводит к дальнейшему снижению прочности при высоких температурах из-за появления жидкой фазы, поскольку количество железа с образованием легкоплавких эвтектик начинает увеличиваться.

Способность к образованию защитного покрытия и стойкость к проникновению цементного клинкера. Результаты испытаний МСЗ- FA -изделий на стойкость к воздействию компонентов цементного клинкера (cement clinker components) показаны на рис. 3. В изделии $B0$ с гранулами CCC наблюдается непрочное сцепление (были удалены вручную), в то время как степень сцепления гранул CCC с изделиями $BF2$, $BF4$ и $BF6$ была очень прочной. После разрезания изделий в продольном направлении алмазным диском (см. рис. 3, б) гранулы CCC отделялись, как показано на примере образца $B0$. У самых мелких гранул CCC наблюдалось сцепление с поверхностью изделия $BF2$. Оказалось, что степень сцепления тем выше, чем больше содержание FA в образцах (от $BF2$ до $BF6$). На поверхности изделия $BF6$ гранулы отделились, но остались неповрежденными.

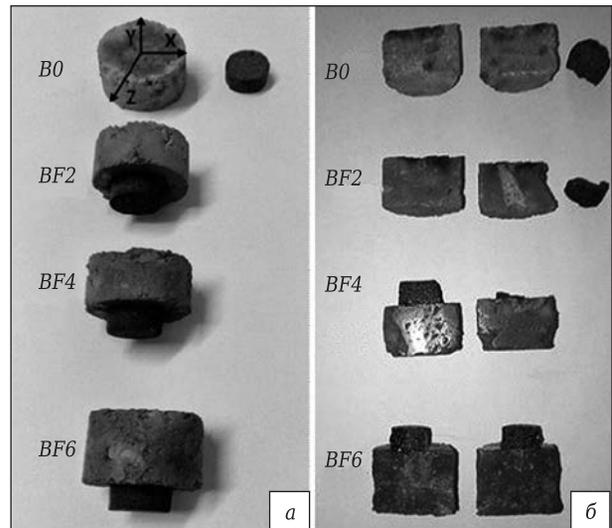


Рис. 3. Результаты испытаний на смачиваемость МСЗ- FA -изделий CCC при 1500 °С (а) и их продольный разрез (б). Составы изделий указаны в табл. 2

Судя по распределению CCC по поверхности образцов (рис. 4), адгезия в образце $B0$ без добавки FA была умеренной и имела самую большую площадь инфильтрации в направлении осей X и Y и диффузию 50,1 %, причем глубина подвергнувшегося инфильтрации слоя образца в направлении оси Z составила 3 мм. Диффузия уменьшалась по мере увеличения количества в образцах FA в направлении осей X и Y и составила соответственно 33,44, 28,73 и 26,77 % в образцах $BF2$, $BF4$ и $BF6$. В то же время глубина слоя инфильтрации увеличилась в направлении оси Z от 2 мм в образце $BF2$ с 2 мас. % FA до 0,5 мм в образце $BF6$ с 6,0 мас. % FA , в то время как степень адгезии постепенно увеличивалась с ростом содержания FA . Самая высокая степень адгезии обнаружена в образце $BF6$. Это может быть связано с увеличением количества FA с более низкой температурой плавления (1780 °С). FA заполняет микроскопические поры между МСЗ-композитом, образуя вязкую жидкость с высоким содержанием железа, что препятствует дополнительной диффузии жидкости в изде-

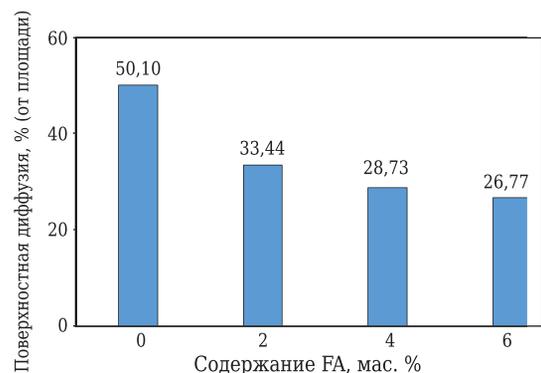


Рис. 4. Поверхностная диффузия сырого цементного клинкера в МСЗ- FA -изделиях

лие в направлении осей X, Y и Z. Это подтверждается снижением пористости и ростом усадки материала при введении FA в количестве до 2 мас. % (см. рис. 2, а, б). Так, AP снизилась от 8,22 % в образцах без добавки до 6,56 % в образцах с 2 мас. % FA.

На рис. 5 показаны СЭМ-фотографии отполированных шлифов образцов MCZ-изделий с различным количеством FA, подвергнутых агрессивному воздействию CCC. Глубина проникновения CCC оказалась высокой в образце без добавки, как видно по слою 2. Добавка 2 мас. % шпинели улучшила степень адгезии защитного покрытия, как видно по слою 1, причем слой 1 в образце B0 отсутствует. Хотя в этом образце глубина диффузии CCC была значительной, адгезии CCC на поверхности изделия не наблюдалось (см. рис. 5). Адгезия CCC начала появляться по мере добавления FA, а затем увеличивалась.

FA занимает крошечные поры между MgO и CaZrO₃ в MCZ-изделиях, что препятствует диффузии в них жидкой фазы. Отсутствие FA в образце B0 делает его более восприимчивым к проникновению CCC и, следовательно, менее устойчивым к коррозии, в отличие от образцов

с FA. Слабая адгезия CCC с образцом B0 без добавки FA (хотя в нем наблюдается наибольшая диффузия CCC) указывает на то, что глубина диффузии зависит от наличия свободных открытых пор, в то время как степень адгезии — от образующихся химических и керамических связей между CCC и компонентами изделия. Это отмечено в работе [28, 29]. Меньшая степень проникновения CCC в MCZ-изделие означает более низкое коррозионное воздействие в сочетании с хорошей адгезией покрытия к изделию, используемому в зоне обжига цементной печи.

Были изучены СЭМ-фотографии, полученные в отраженных электронах (рис. 6), подвергнувшегося коррозии MCZ-изделия с 4 мас. % FA (образец BF4). Цементный клинкер при 1500 °C в основном состоит из силикатов кальция, а жидкая фаза содержит кальций, кремнезем, глинозем и железо. Жидкая фаза проникает в MCZ-изделия через открытые поры и растворяет FA, CaZrO₃ и часть MgO, причем MgO демонстрирует более высокую стойкость к растворению в отличие от CaZrO₃ и FA. По мере того как FA растворяется в CCC, жидкая фаза продолжает поглощать железо и Al₂O₃ из шпинели. Таким образом,

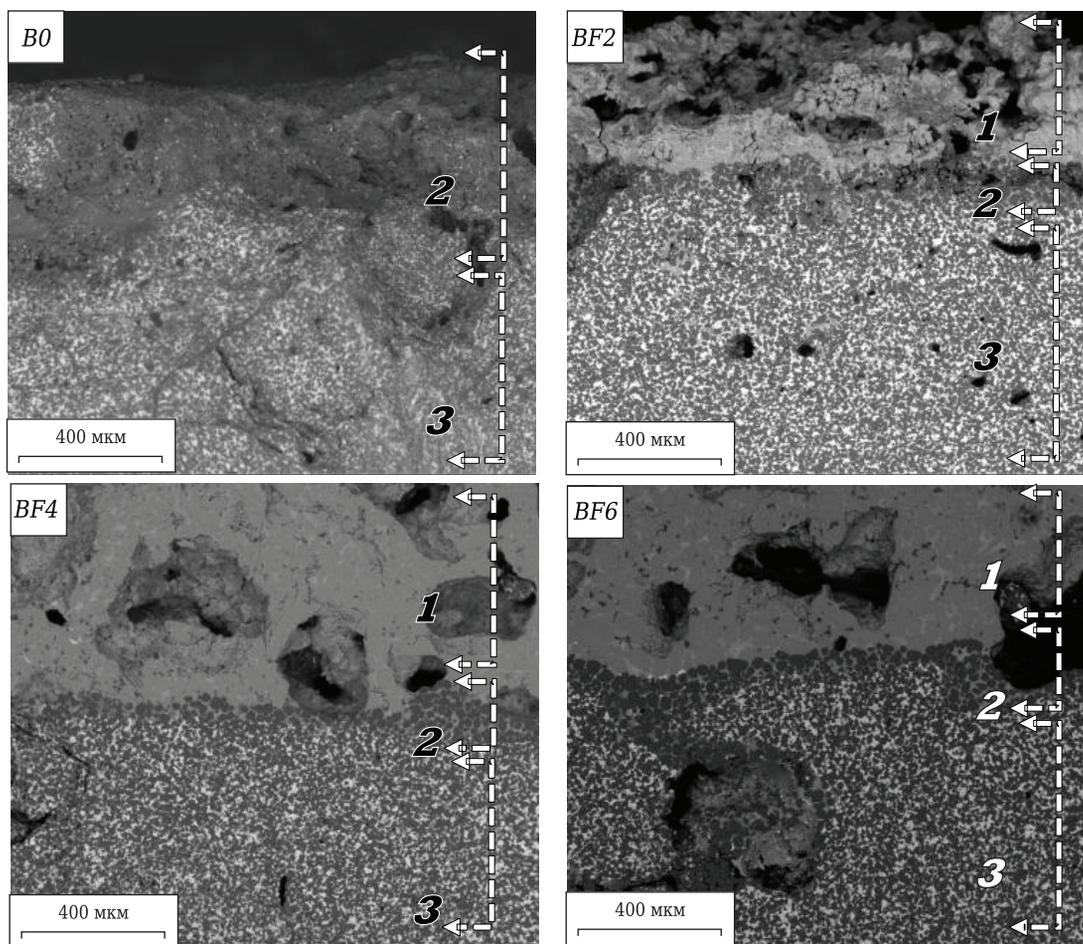


Рис. 5. SEM-фотографии отполированных шлифов MCZ-FA-изделий, подвергнутых коррозионному воздействию CCC при 1500 °C: 1 — слой клинкера; 2 — слой проникших CCC или жидких фаз в MCZ-FA-изделие; 3 — MCZ-FA-изделие

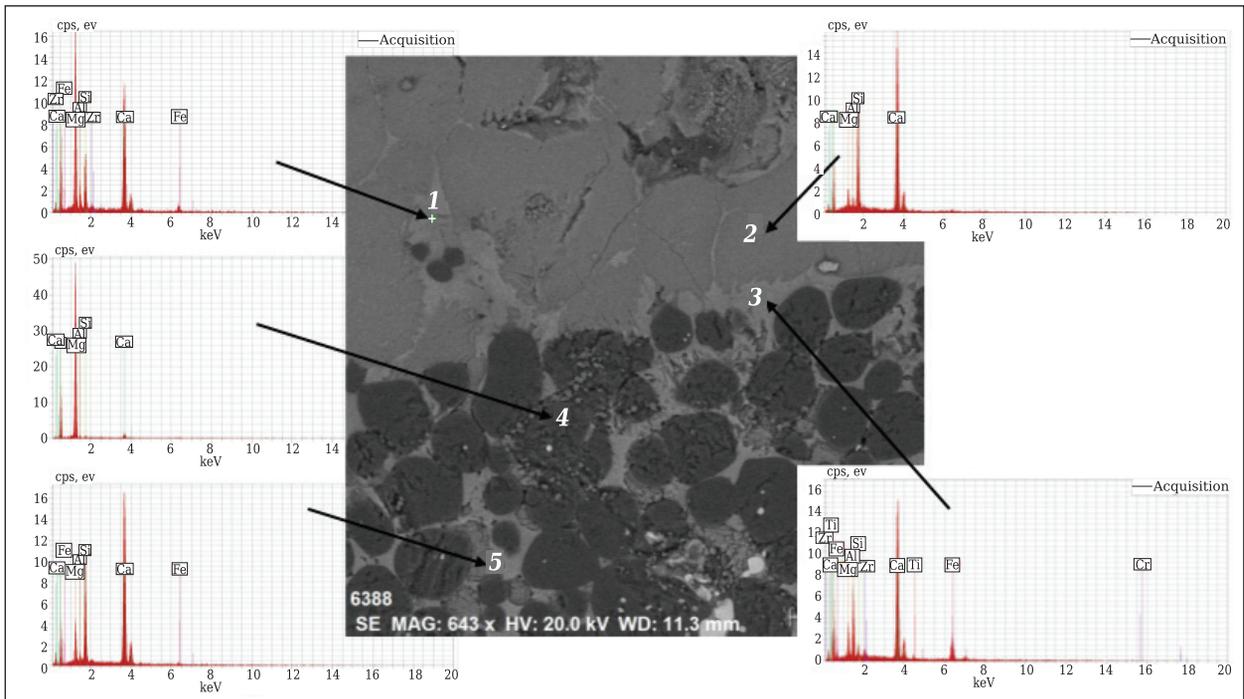


Рис. 6. СЭМ-изображение, полученное в отраженных электронах, и зоны коррозионного воздействия ССС при 1500 °С с MCZ-изделием с 4 мас. % FA

концентрация Al_2O_3 и железа возрастает от зоны 1 к зоне 3 (см. рис. 6). Жидкая фаза в системе $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ возникает в нулевой точке подсистемы $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ при 1338 °С и, возможно, даже при более низкой температуре в присутствии таких флюсов, как MgO [23]. Стеклофаза зоны 1 содержит в основном MgO , CaO , SiO_2 и Al_2O_3 с незначительным количеством железа и ZrO_2 , а кристаллическая фаза 2 содержит в основном силикаты кальция, которые являются основными ССС. Стеклофаза 3, обнаруженная на линии раздела между ССС и MCZ-изделием, состоит из кальция, MgO , Al_2O_3 и железа с небольшим количеством SiO_2 и ZrO_2 . В зоне 4 четко видны кристаллы MgO , в зоне 5 — кристаллические силикаты кальция и магния, в основном мервинит C_3MS_2 , обнаруженный в качестве второстепенного компонента в MCZ-изделии.

По элементной карте, показанной на рис. 7, видно, что кислород распределен во всех образцах, за исключением проявлений силикатов кальция; в верхней половине слегка заметен ZrO_2 , в то время как в нижней половине зоны реакции он виден очень хорошо. Обнаружено, что Al_2O_3 и железо заполняют одинаковые пространства между кристаллическими фазами и образуют твердый раствор с MgO и силикатами кальция в цементном клинкере. Таким образом, стеклофаза состоит в основном из кальция, глинозема и железа с небольшим количеством кремнезема. Кремнезем четко виден, как и силикаты кальция, являющиеся ССС. Он диффундировал между зернами MgO и, таким образом, не образовывал твердый раствор с MgO . Это указывает на то, что жидкая

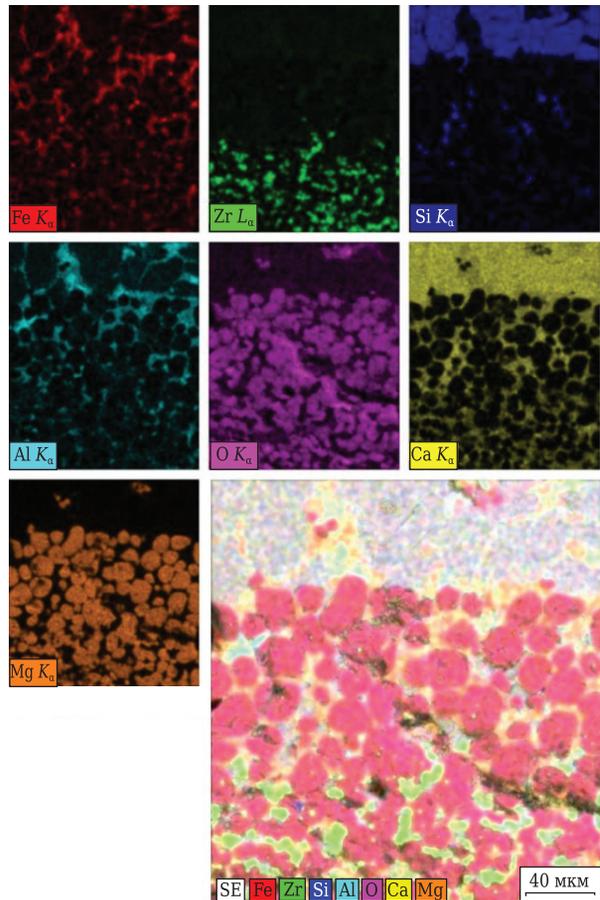


Рис. 7. Фотография, полученная на рентгеноспектральном анализаторе на основе метода энергетической дисперсии EDS, с данными по элементам в зоне реакции подвергнутого коррозии MCZ-изделия с 4 мас. % FA шпинели. 1500 °С

фаза кремнезема из цементного клинкера отвечает за эрозию огнеупора в отличие от железа, что ускоряет образование защитного покрытия в результате его стремления к образованию твердого раствора с имеющимся в изделии MgO. CaZrO₃ в MCZ-изделии, склонный к CCC, продемонстрировал полную растворимость с частичным обогащением ионами Zr⁴⁺. Известно, что ионы ZrO₂ увеличивают вязкость расплава. Это снижает их скорость диффузии в формованные огнеупорные изделия [31].

Термостойкость. Циклы термостойкости TSR MCZ-изделий с переменным количеством FA показаны на рис. 8. Они возрастают от 8 до 17 теплосмен по мере того, как содержание FA увеличивается от 0 до 6 мас. %. Заметное повышение TSR на 6 теплосмен наблюдается при добавке FA к MCZ-изделиям в количестве 2 мас. %; дальнейшее увеличение количества добавки лишь незначительно повышает TSR. В MCZ-FA-изделиях ТКЛР MgO (~13,5·10⁻⁶ °C⁻¹), CaZrO₃ (~7,0·10⁻⁶ °C⁻¹), а FA (~9,8·10⁻⁶ °C⁻¹), поэтому из-

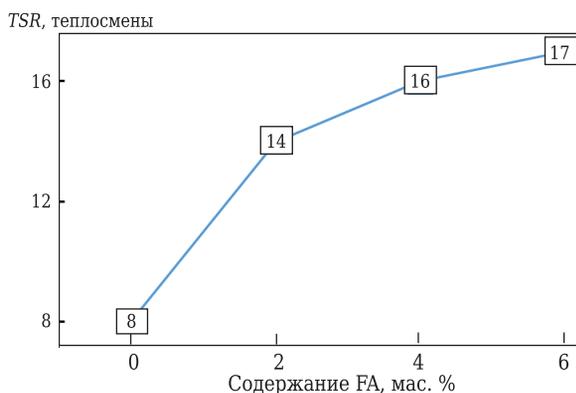


Рис. 8. Термостойкость TSR MCZ-FA-изделий

за разных ТКЛР образуются микротрещины. Эти микротрещины действуют как поглотители теплового расширения и предотвращают распространение крупных трещин, так что число теплосмен возрастает по мере увеличения количества FA в MCZ-изделиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка 2 мас. % FA в MCZ-композитных изделиях повышает их предел прочности при холодном сжатии на 18,6 %, поскольку действует как керамическая связка между MgO и CaZrO₃. Однако при этом следует учитывать проблему образования избыточного количества микротрещин и стеклофазы. Частицы FA улучшают способность к образованию защитного покрытия и увеличивают стойкость к проникновению CCC в MCZ-изделия по мере роста количества добавки FA. FA заполняет мелкие поры между зёрнами MgO и CaZrO₃ в MCZ-изделиях, благодаря чему затрудняется диффузия CCC в изделия и, следовательно, их коррозионная стойкость повышается. MgO демонстрирует более высокую устойчивость к химическому воздействию CCC по сравнению с CaZrO₃ и FA. Адгезия защитного покрытия улучшается при добавлении герцинита и дополнительно укрепляется по мере увеличения его количества. Термостойкость MCZ-изделий улучшается на 75 % при введении добавки 2 мас. % FA. Увеличение количества теплосмен наблюдается по мере роста содержания FA. Изготовленные MCZ-изделия продемонстрировали отличные технологические свойства по сравнению с теми изделиями, которые предлагаются на рынке (табл. 3) и могут быть рекомендованы для футеровки зоны обжига и переходных зон вращающихся цементных печей.

Таблица 3. Некоторые технологические свойства исследованных изделий и огнеупоров, предлагаемых на рынке

Свойства	Исследованные изделия с содержанием FA, мас. %				Огнеупорные изделия (RHI Magnesita)		
	0	2	4	6	ANQRAL Q1	ANQRAL QF	MAGKOR 85
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,34	3,37	3,35	3,32	2,97	2,97	2,88
Открытая пористость, %	8,22	6,56	7,02	7,24	16,00	15,50	16,5
Предел прочности при сжатии CCS, МПа	82,30	96,15	80,29	66,76	70,00	70,00	45,00
Зона применения	Переходная зона	Переходная зона, зона обжига			Переходная зона		

Библиографический список

1. Refractory bricks Suppliers, Manufacturers (n.d.). <http://www.weiku.com/suppliers/refractory-bricks.html> (accessed July 13, 2018).
2. **Bhatty, J. I.** Innovations in Portland cement manufacturing / J. I. Bhatty. — PCA, Skokie, 2011.
3. **Wang, D.** Optimizing performance of magnesia-spinel brick used at cement rotary kiln / D. Wang, Y. Li, Y. Li, R. Li, Y. Li // Adv. Mater. Res. — 2011. — Vol. 250–253. — P. 588–594.
4. **Schacht, C. A.** Refractories handbook / C. A. Schacht. — CRC Press, Estados Unidos, 2004.
5. **Contreras, J.** Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures / J. Contreras, G. Castillo, E. Rodríguez, T. Das, A. Guzmán // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54.
6. **Otroj, S.** Synthesis of hercynite under air atmosphere using MgAl₂O₄ spinel / S. Otroj // Mater. Sci. — 2015. — Vol. 21.

7. **Buchebner, G.** Magnesite-hercynite bricks, an innovative burnt basic refractory ; in Proceedings of the Unified Int. Tech. Conf. on Refractories / *G. Buchebner, T. Molinari, H. Harmuth* // UNITECR. — 1999. — Vol. 99. — P. 201–311.
8. **Chung, K. C.** Fabrication of magnetic iron-hercynite composites by reaction sintering / *K. C. Chung, D. H. L. Ng* // Key Eng. Mater. — 2007. — Vol. 334/335. — P. 309–312.
9. **Liu, G.** Composition and microstructure of a periclase-composite spinel brick used in the burning zone of a cement rotary kiln / *G. Liu, N. Li, W. Yan* [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40. — P. 8149–8155.
10. **Gelbmann, G.** Hybrid spinel technology provides performance advances for basic cement rotary kiln bricks / *G. Gelbmann, R. Krischanitz, S. Jorg* // RHI Bulletin. — 2013. — Vol. 2. — P. 10–12.
11. **Yin, G. X.** High performance iron-rich Magnesite-Spinel composite for burning zone of cement rotary kiln / *G. X. Yin, Y. Li, J. H. Chen, B. Pan* // Adv. Mater. Res. — 2012. — Vol. 476–478. — P. 1915–1919.
12. **Szczerba, J.** Calcium Zirconate as the secondary phase of magnesite refractories for cement rotary kiln / *J. Szczerba* // Adv. Sci. Technol. — 2010. — Vol. 70. — P. 15–20.
13. **Botta, P. M.** Mechanochemical synthesis of hercynite / *P. M. Botta, E. F. Aglietti, J. M. P. López* // Mater. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 76. — P. 104–109.
14. **Liu, G.** Composition and structure of a composite spinel made from magnesite and hercynite / *G. Liu, N. Li, W. Yan* [et al.] // J. Ceram. Proc. Res. — 2012. — Vol. 13. — P. 480–485.
15. **Lavina, B.** Controlled time-temperature oxidation reaction in a synthetic Mg-hercynite / *B. Lavina, F. Princivalle, A. Della* // Phys. Chem. Miner. — 2005. — Vol. 32, № 2. — P. 83–88.
16. **Álvaro Obregón, A.** MgO–CaZrO₃-based refractories for cement kilns / *A. Álvaro Obregón, J. L. Rodríguez-Galicia* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31. — P. 61–74.
17. **Serena, S.** Thermodynamic assessment of the system ZrO₂–CaO–MgO using new experimental results Calculation of the isoplethal section MgO–CaO–ZrO₂ / *S. Serena, M. Sainz, S. Deaza, A. Caballero* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25. — P. 681–693.
18. **Ross, N.** Compressibility of CaZrO₃ perovskite: comparison with Ca-oxide perovskites / *N. Ross, T. Chaplin* // J. Solid State Chem. — 2003. — Vol. 172. — P. 123–126.
19. **Li, L.** Synthesis and characterization of high performance CaZrO₃-doped X₂R BaTiO₃-based dielectric ceramics / *L. Li, J. Yu, Y. Liu* [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41. — P. 8696–8701.
20. **Galuskin, E. V.** Lakargiite CaZrO₃: A new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia / *E. V. Galuskin, V. M. Gazeev, T. Armbruster* [et al.] // Am. Mineral. — 2008. — Vol. 93. — P. 1903–1910.
21. **Jaeger, R. E.** Thermal shock resistant zirconia nozzles for continuous copper casting / *R. E. Jaeger, R. E. Nickell* // Ceramics in Severe Environments. — 1971. — P. 163–184.
22. **Kozuka, H.** Further improvements of MgO–CaO–ZrO₂ refractory bricks / *H. Kozuka, Y. Kajita, Y. Tuchiya, T. Honda, S. Ohta* // UNITECR, 1995.
23. **Contreras, J.** Microstructure and properties of hercynite-magnesite-calcium zirconate refractory mixtures / *J. Contreras, G. Castillo, E. Rodríguez* [et al.] // Mater. Charact. — 2005. — Vol. 54. — P. 354–359.
24. **Rodríguez, E.** Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO–CaZrO₃ refractory brick for the cement industry / *E. Rodríguez, G.-A. Castillo, J. Contreras* [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38. — P. 6769–6775.
25. **Rodríguez, E.** Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesite-calcium zirconate dense refractory composite / *E. Rodríguez, A. Limones, J. Contreras* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35. — P. 2631–2639.
26. **Ewais, E. M.** M–CZ composites from Egyptian magnesite as a clinker to RCK refractory lining / *E. M. Ewais, I. M. Bayoumi, S. A. El-Korashy* // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 2274–2282.
27. **Rodríguez, E. C. A. A.** MgAl₂O₄ spinel as an effective ceramic bonding in a MgO–CaZrO₃ refractory / *E. C. A. A. Rodríguez, G.-A. Castillo, T. K. Das* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 2767–2774.
28. **Ewais, E. M.** Fabrication of MgO–CaZrO₃ refractory composites from Egyptian dolomite as a clinker to rotary cement kiln lining / *E. M. Ewais, I. M. Bayoumi* // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 9236–9246.
29. **Ewais, E. M.** Magnesium aluminate spinel nanoparticle influences upon the technological properties of MCZ composite brick for RCK lining / *E. M. Ewais, I. M. Bayoumi* // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44. — P. 14734–14741.
30. **Lea, F. M.** The chemistry of cement and concrete : 3rd ed. / *F. M. Lea*. — New York : Chemical Publishing Comp., 1971.
31. **Rodríguez-Galicia, J. L.** The mechanism of corrosion of MgO/CaZrO₃-calcium silicate materials by cement clinker / *J. L. Rodríguez-Galicia, A. H. De Aza, J. C. Rendón-Angeles, P. Pena* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27. — P. 79–89. ■

Получено 21.01.19

© Эмад М. Эвайс,

Ибрагим М. И. Байуми, 2019 г.

Пер. — С. Н. Клявлиня

(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION
ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

HTTP://EUROMAT2019.FEMS.EU/
1–5 сентября 2019 г.
Стокгольм, Швеция

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
MATERIALS SOCIETIES

30
1981–2011
www.fems.org

Кхин Маунг Сое (✉), к. т. н. Н. А. Попова, д. т. н. Е. С. Лукин

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

УДК 666.3:546.26.001.5

КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Эффективным методом получения плотной зернистой керамики из SiC с остаточной пористостью менее 5,0 % является применение добавок эвтектических составов оксидных систем. Рассмотрено влияние дисперсного порошка эвтектики в системе Al_2O_3 –MnO–SiO₂ в зависимости от состава шихты, давления прессования и температуры обжига на показатели спекания зернистой керамики из SiC. Установлено, что после обжига при 1250 °С такой керамики с 15 мас. % добавки эвтектики ее пористость составляет 4,2 %, а предел прочности при изгибе достигает (95 ± 5) МПа.

Ключевые слова: карбид кремния, эвтектическая добавка, конструкционная керамика.

Керамика из SiC широко применяется в различных областях техники благодаря своим физико-механическим свойствам. Карбид кремния отличается высокой твердостью, низкой плотностью, из него изготавливают фильтры, торцевые уплотнения, теплообменники, детали авиакосмической техники, элементы броневой защиты [1, 2]. Нагреватели из SiC широко применяют в печах с рабочей температурой до 1500 °С. Одним из перспективных направлений может быть использование керамических ножниц из SiC для дозирования капель расплава стекла при центробежном формовании стеклотары.

Керамические изделия из SiC в связи с особенностями кристаллического строения изготавливают по различным технологиям. Изделия из рекристаллизованного SiC получают из дисперсного SiC высокой чистоты при обжиге при 2200 °С и используют в основном для долговечной оснастки при обжиге фарфоровых изделий. Плотные изделия из самосвязанного SiC получают реакционным спеканием композиции SiC + C при обжиге с пропиткой заготовок расплавом или в парах кремния. Изделия из SiC изготавливают с применением обычного спекания без приложения давления и горячего прессования. В этом случае используют добавки нанопорошков оксида алюминия, алюмомагнезической шпинели или иттрий-алюминиевого граната [3, 4]. Эти добавки, вводимые в порошок SiC субмикронного размера в количестве до 10 мас. %, обеспечивают получение плотной керамики, кото-

рая практически не окисляется до 1900 К в присутствии кислорода [5, 6].

В последние годы для получения изделий из зернистого SiC используют субмикронные порошки эвтектических составов оксидных систем. Совместное использование зернистого порошка SiC и оксидных эвтектических добавок позволяет создавать керамические материалы с улучшенными физико-техническими характеристиками. Ультрадисперсные закристаллизованные фазы эвтектики обеспечивают снижение температуры спекания, что придает материалу необходимые прочность и трещиностойкость. В настоящей работе композиционную керамику из зернистого SiC получали жидкофазным реактивным спеканием на воздухе. Подробно исследовано влияние концентрации эвтектической добавки в системе Al_2O_3 –MnO–SiO₂ на фазовый состав, микроструктуру и механическую прочность керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционную керамику из зернистого SiC, дисперсионно упрочненную субмикронными частицами эвтектики в системе Al_2O_3 –MnO–SiO₂ в количестве от 5 до 15 мас. %, получали обжигом на воздухе при 1200 и 1250 °С. В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок α -SiC марки F-120 Волжского абразивного завода (табл. 1). Порошок добавки эвтектического состава Al_2O_3 –MnO–SiO₂ получали термоллизом гомогенной шихты с учетом потерь при прокаливании гидроксидов алюминия, углекислого марганца и аморфного SiO₂ марки БС-120 при 1000 °С. Компоненты композиции зернистый карбид кремния – субмикронный порошок эвтектики смешивали в этаноле на валковой мельнице



Кхин Маунг Сое
E-mail: khinmgsoe53@gmail.com

Таблица 1. Исходный состав промышленного порошка карбида кремния марки F-120

Химический состав		РФА-количественный состав	
компонент	содержание компонента, мас. %	компонент	содержание компонента, мас. %
SiC	≥ 99,649	6H-SiC	≥ 89,92
Fe ₂ O ₃	≤ 0,176	12R-SiC	≤ 7,57

с применением барабанов и шаров из корунда в течение 2 ч с добавкой 5 %-ного водного раствора поливинилового спирта в качестве временно-го технологического связующего. Полученную суспензию сушили при 70 °С в течение 4 ч в сушильном шкафу и пропускали через сито 300 меш с размером ячейки около 140 мкм. Затем из полученного порошка одноосным прессованием под давлением 100, 200 и 250 МПа формовали штабики размерами 40×6×5 мм. Полученные заготовки обжигали в интервале 1200–1250 °С на воздухе с выдержкой 3 ч в печи с хромитлантановыми нагревателями. Скорость нагрева 4 °С/мин, охлаждения 5 °С/мин.

Микроструктуру исходных порошков и шихты исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, модель VEGA 3, Tescan, Словения), фазовый состав прокаленного

порошка эвтектики определяли с применением рентгенофазового анализа (РФА) на приборе модели D/max2200, Rigaku, Япония, кажущуюся плотность спеченных образцов — методом гидростатического взвешивания, предел прочности при изгибе образцов — методом трехточечного изгиба на разрывной машине Instron 5581.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана микроструктура исходных порошков и шихты после смешения в валковой мельнице. Порошок SiC слагается крупными кристаллами осколочной формы, средний размер которых составляет 100 мкм (см. рис. 1, а). Частицы порошка эвтектической добавки мелкие и агломерированные, формируют вторичные агрегаты размерами порядка 2 мкм (см. рис. 1, б). При смешении в валковой мельнице происходит разрушение крупных агрегатов добавки на более мелкие фрагменты и отдельные частицы (см. рис. 1, в); среди осколочных кристаллов α-SiC наблюдаются мелкие кристаллы эвтектической добавки, равномерно распределенные по зернам SiC. Средняя плотность сформованных штабиков, определенная по их геометрическим размерам и массе на образцах из SiC + X мас. % добавки Al₂O₃-MnO-SiO₂ (см.

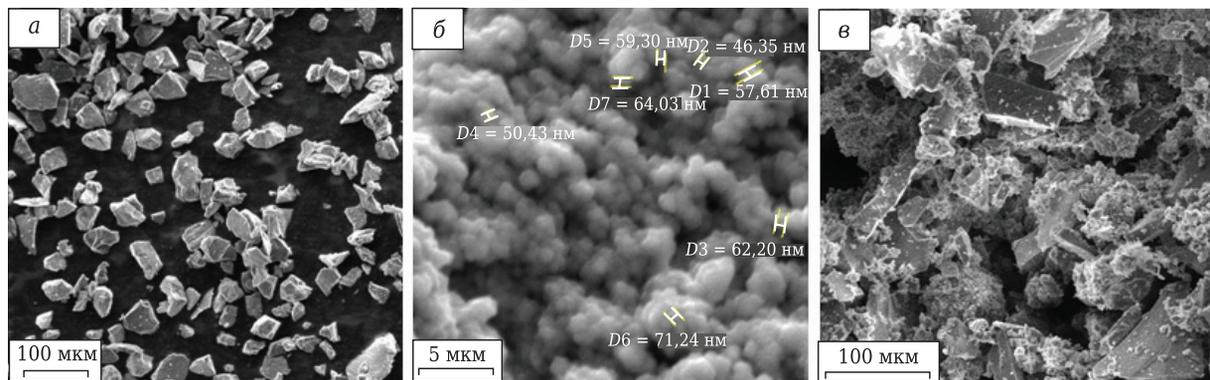


Рис. 1. СЭМ-фотографии микроструктуры порошков α-SiC (а), добавки эвтектического состава Al₂O₃-MnO-SiO₂ (б) и шихты (в) после смешения в шаровой мельнице

Таблица 2. Свойства образцов композитов с эвтектической добавкой в системе Al₂O₃-MnO-SiO₂ при различных температурах спекания

Состав	Давление прессования, МПа	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа
<i>Температура обжига 1200 °С</i>				
SiC + 5 мас. % добавки Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	200	2,51	14,0	38±5
	250	2,67	9,0	54±5
SiC + 10 мас. % добавки Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	200	2,65	10,4	52±5
	250	2,77	8,2	67±5
SiC + 15 мас. % добавки Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	200	2,71	9,1	70±5
	250	2,85	6,1	88±5
<i>Температура обжига 1250 °С</i>				
SiC + 5 мас. % добавки Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	200	2,53	13,8	40±5
	250	2,70	8,5	60±5
SiC + 10 мас. % добавки Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	200	2,68	9,5	55±5
	250	2,74	7,9	70±5
SiC + 15 мас. % добавки Al ₂ O ₃ -MnO-SiO ₂	200	2,70	8,5	75±5
	250	2,89	4,8	95±5

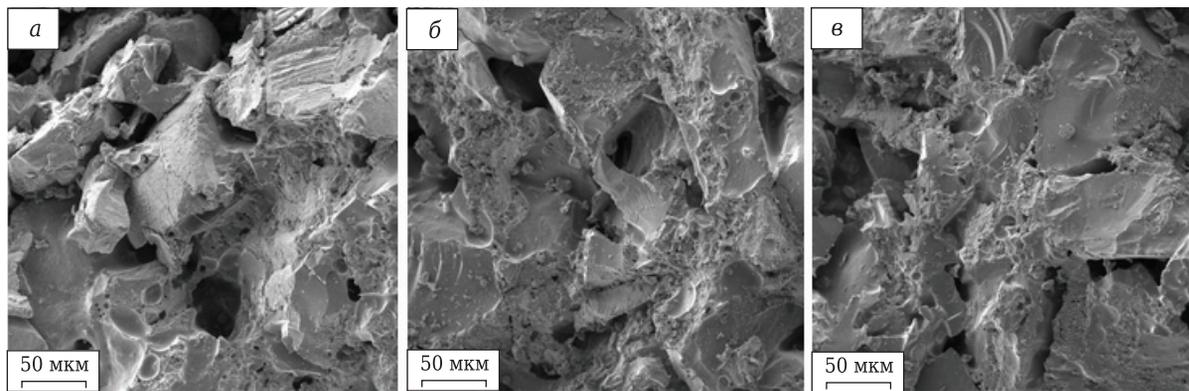


Рис. 2. СЭМ-изображения сколов керамоматричных композитов: *а* — с 5 мас. % эвтектической добавки, обжиг при 1200 °С; *б* — с 10 мас. % эвтектической добавки, обжиг при 1250 °С; *в* — с 10 мас. % эвтектической добавки, обжиг при 1250 °С

табл. 2), при давлении прессования 200 и 250 МПа составила 2,01, 2,03, 2,05, 2,21, 2,25 и 2,32 г/см³.

Образцы композитов с содержанием эвтектической добавки 10 мас. %, полученные при 1200 и 1250 °С (рис. 2, б, в), представляют собой плотноспеченные зерна SiC, вокруг которых распределены области, содержащие закристаллизованный эвтектический расплав. Эти области невелики и равномерно распределены по всему объему материала. В процессе спекания рост зерен SiC отсутствует, поэтому их конечный размер идентичен размеру зерен исходного порошка и составляет 100–120 мкм. Таким образом, повышение температуры спекания при прочих равных условиях, как видно из табл. 1, приводит к росту плотности спеченных образцов. При 1250 °С их плотность достигает 98,60 % плотности монокристалла.

На спеченных образцах композитов исследовали предел прочности при изгибе (см. табл. 2). Наивысшее значение предела прочности при изгибе (95 МПа) получено на образцах композита с 15 мас. % эвтектической добавки, спеченных при 1250 °С. Следует отметить также, что при используемой

нагрузке 3,5 Н на поверхностях образцов не образовывалось никаких трещин, что свидетельствует об их высокой трещиностойкости. Для сравнения: композиты SiC с 10 и 25 мас. % добавки на основе Al₂O₃–TiO₂, изготовленные спеканием в аргоне при 1550 °С, имели предел прочности при изгибе 65 и 80 МПа, соответственно [2, 4]. Композит SiC с 5 мас. % Al₂O₃, полученный горячим прессованием [7], имел предел прочности при изгибе 74 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что добавка эвтектического состава в системе Al₂O₃–MnO–SiO₂ оказалась достаточно эффективной для спекания керамики из зернистого SiC при 1250 °С. С повышением температуры спекания от 1200 до 1250 °С наблюдается рост относительной плотности и прочности керамоматричных композитов на основе зернистого SiC, дисперсионно-упрочненного субмикронными частицами эвтектики в системе Al₂O₃–MnO–SiO₂. Синтезированная из зернистого SiC керамика при давлении прессования 250 МПа имеет предел прочности при изгибе до (95 ± 5) МПа, пористость 4,8 %.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе карбида кремния для перспективных изделий авиационной техники / Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. В. Исаева [и др.] // Стекло и керамика. — 2012. — № 4. — С. 7–11.
2. **Wilkes, T. E.** Load partitioning in honeycomb-like silicon carbide aluminum alloy composites / T. E. Wilkes, B. J. Harder, J. D. Almer, K. T. Faber // Acta Mater. — 2009. — Vol. 57, № 20. — P. 6234–6242.
3. **Щетанов, Б. В.** Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC / Б. В. Щетанов, Д. В. Гращенков, А. А. Шавнев, А. Н. Няфкин // Авиационные материалы и технологии. — 2012. — № 8. — С. 373–380.
4. **Thostenson E. T.** Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review / E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou // Compos. Sci. Technol. — 2001. — Vol. 61. — P. 1899–1912.

5. **Житнюк, С. В.** Керамические материалы на основе карбида кремния, модифицированные добавками эвтектических составов / С. В. Житнюк, А. А. Евтеев, Г. В. Полатов, Н. А. Макаров // Успехи в химии и химической технологии. — 2014. — Т. XXVIII, № 8. — С. 110–112.
6. **Жариков, Е. В.** Получение нанокompозитов SiC–MgAl₂O₄–Y₃Al₅O₁₂–MWCNTs методом искрового плазменного спекания / Е. В. Жариков, В. В. Капустин, П. П. Файков [и др.] // Материаловедение и инженерия. — 2017. — С. 175.
7. **Gubernat, A.** Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives / A. Gubernat, L. Stobierski, P. Łabaj // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, Iss. 2/3. — P. 781–789. ■

Получено 01.03.19

© Кхин Маунг Сое, Н. А. Попова, Е. С. Лукин, 2019 г.

В. Т. Шмурадко¹ (✉), д. т. н. **Ф. И. Пантелеенко¹**, д. т. н. **О. П. Реут²**,
д. т. н. **Н. А. Руденская²**, **С. В. Григорьев¹**, **А. Ф. Пантелеенко¹**

¹ Белорусский национальный технический университет (БНТУ),
г. Минск, Республика Беларусь

² Филиал БНТУ «Институт повышения квалификации
и переподготовки кадров по новым направлениям развития техники,
технологии и экономики БНТУ», г. Минск, Республика Беларусь

УДК 666.3-1.017:539.51

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА: МАТЕРИАЛЫ-ИЗДЕЛИЯ, ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Представлен анализ физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в керамическом материаловедении и технологии технической керамики при создании материалов-изделий различного технического назначения.

Ключевые слова: материалы-изделия, оксидные соединения, физико-химический процесс, структурная инженерия, материаловедение, техническая керамика, инновационное производство.

Создание инновационных конкурентоспособных производств на базе разрабатываемых материалов-изделий из технической керамики заданного качества, технического назначения, с планируемым уровнем свойств требует углубленной разработки и установления функциональных, причинно-следственных и коррелирующих связей между исходными (природными) и текущими (изменяющимися) техногенными характеристиками и свойствами перерабатываемых минеральных (сырьевых) и синтезируемых из них, например керамо-огнеупорных и других систем, с позиций материаловедческо-технологической программно-методической формулы «состав – структура – свойство» — «заданный материал-изделие» — «технология» — «инновационное производство». При этом в разрабатываемых материалах-изделиях реализуются необходимые природные и формируются на их основе заданные техногенные (кристаллографические / кристаллохимические) и другие уровни свойств с соответствующими им энергетическими связями, возникающими поэтапно, например при механохимическом (трибохимическом жидкостном помол) и термодинамических (низко- и высокотемпературных)

воздействиях, вызывающих последующие (текущие) физико-химические и фазовые превращения в создаваемых материалах на соответствующих им (условных) энергетических ступенях «квантовой лестницы» [1] и, как следствие, на соответствующих им энерготехнологических стадиях структурной инженерии при создании заданных керамических систем (технологий – материалов-изделий – производств) [1–3].

Разработка, проектирование и синтез заданных материалов требует индивидуальных подходов и решений. Ниже представлен наиболее простой аналитический вариант методической блок-схемы получения материалов-изделий с заданным комплексом свойств. Он включает анализ режимов эксплуатации, механизмов разрушения существующих и прогнозирование планируемых свойств разрабатываемых материалов; соответствующий (комплексный) выбор исходных тугоплавких соединений (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , SiO_2 , B_4C , BN , AlN , Si_3N_4 , AlB_2 , TiB_2 , AlB_{12} , TiB_{12} и др.); изучение физико-химических и структурных свойств исходных тугоплавких порошковых соединений; анализ равновесных фазовых диаграмм состояния двойных, тройных и других систем на уровне исходных и текущих термодинамических состояний (обрабатываемых) тугоплавких соединений и их физико-химических комплексов, получаемых и используемых при синтезе проектируемого материала; проведение экспериментально-теоретических исследований в рамках материаловедческой программно-методической формулы «состав – структура



В. Т. Шмурадко
E-mail: shvt1@tut.by

– свойство» — «проектируемый материал»; разработка процессов и механизмов структурной инженерии (принципов управления структурными и энергетическими уровнями) в материаловедении и технологиях синтезируемых материалов-изделий; проведение лабораторного тестирования и испытаний материалов-изделий в режиме эксплуатационных нагрузок; установление причинно-следственной и коррелирующей связи между уровнями и механизмами кристаллографического и кристаллохимического структурного синтеза и разрушения материалов; разработка и реализация физико-химических процессов, механизмов и их математических моделей, описывающих состояние исходных керамических систем на материаловедческих и технологических этапах их превращения в материалы-изделия с заданными уровнями свойств и механизмов их вероятного разрушения в режиме эксплуатации; применение компьютерного моделирования на всех этапах создания материалов-изделий и инновационных производств [3–5].

К основным технологическим приемам структурной инженерии и управления многоуровневыми физико-химическими свойствами создаваемых материалов относятся: переработка и очистка порошкового минерального сырья; классификация и квалифицированный выбор порошков по минеральному, фазовому и химическому составам; помол и разделение их на узкие фракции; создание фазовых и структурных шихтовых композиций на макро-, мезо-, микро- и наноразмерных уровнях; создание и применение ультрадисперсных добавок, легирующих и структурирующих керамический материал; механохимическая (трибохимическая), термодинамическая и другая обработка порошков, представляющая собой направленную структурную инженерию керамических систем и отвечающая наиболее эффективным материаловедческим приемам управления структурными и энергетическими уровнями перерабатываемых компонентов и синтезируемых на их основе конструкционных, функциональных и керамо-огнеупорных материалов; создание соответствующих технологических линий структурирования керамических масс и получения литевых шликеров и вяжущих для керамики, огнеупоров и керамобетонов, гранулированных пресс-порошковых систем с управляемой координационной упаковкой частиц в самих гранулах и их засыпках в технологическую оснастку; уплотнение и консолидация шихтовых смесей различными методами формования и прессования с применением статических, изостатических, гидростатических и импульсных способов нагружения; тепловая обработка и спекание материалов-изделий.

Изначально технологические процессы и механизмы получения заданных материалов-

изделий и их свойств создаются и оптимизируются на материаловедческой стадии разработки и исследования на уровне программной формулы «состав – структура – свойство» — «проектируемый материал» и продолжают при разработке и оптимизации керамических технологий путем превращения техногенного минерального сырья в материалы-изделия с требуемым комплексом свойств и эксплуатационных характеристик. Важными факторами в создании материалов-изделий из технической керамики являются гибкое управление их химическими и фазовыми составами, структурными уровнями на стадиях помола, формирования шихтовых составов, механохимической активации, гранулирования, прессования, тепловой обработки и спекания, а также постоянный системно-дифференцированный контроль и корректировка параметров и режимов технологических процессов и механизмов переработки минеральных (сырьевых) и получаемых при этом техногенных порошковых систем. Для этого необходим парк современного и эффективного научно-исследовательского и технологического оборудования, при помощи которого уже на лабораторном уровне создаются инновационные объекты: новые материалы-изделия – технологии – производство [2–9].

Для успешного и эффективного применения в керамических технологиях фундаментальных (аналитических), прикладных и практических научно-исследовательских потенциалов, накопленных в неорганическом и керамическом материаловедении, была сформирована и реализована с их применением структурная логистическая блок-схема системно-дифференцированного анализа проводимых научно-исследовательских работ (НИР) на уровне экспериментально-теоретической связи между разрабатываемой проблемной (программной) формулой «состав – структура – свойство» — «керамический материал» с материаловедческой позицией и разрабатываемым блоком «технология – материал-изделие – производство». Это минимизирует материальные и временные затраты, актуализирует подходы к выполнению НИОК(Т)Р, повышает эффективность и методическую гибкость выполняемых НИР [3, 5, 7].

Реализованные в работе диагностические методы, методики исследования и анализа создаваемых материалов как многоуровневых образований базируются на соответствующих физико-химических подходах: от классических методов химического анализа, оптической и электронной микроскопии до спектрального анализа в рентгеновском, оптическом и радиочастотном диапазонах, включая дифракционные методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Такой методологический

подход к структурному анализу с широким спектром исследовательского и диагностического оборудования формирует объективную экспериментально-аналитическую картину поэтапного создания и изучения многоуровневых (иерархических) строений материалов-изделий и их свойств на всех энергетических ступенях разрабатываемых технологий.

Основными объектами исследования технологически создаваемых материалов являются многоуровневые структурные образования, представляющие собой элементы структурной иерархии: от атомарно-ионно-электронных и кристаллографических / кристаллохимических строений, точечных дефектов и дислокаций различных уровней до микроструктурных элементов: кристаллов, поликристаллов, кристаллитов в поликристаллах с блочной субструктурой, содержащих отдельные или упорядоченные линейные и двумерные дефекты, которые объединены большеугловыми границами зерен, а также микро-, мезо- и макроразмерные кристаллы / поликристаллы и, вероятно, возникающие образования — поры, трещины, ликвационные и сегрегационные неоднородности, технологические и другие дефекты [11, 12].

На материаловедческом этапе исследования использовали компьютерное моделирование, проектирование и прогнозирование состава, структуры и свойств создаваемых материалов, а также их диагностику и аттестацию. При разработке и исследовании материаловедческой и технологической структурной эволюции создаваемых сложноструктурированных керамооксидных и бескислородных керамических систем исходили из двух взаимосвязанных, но противоположных по сути процессов, отвечающих за механизмы структурообразования материалов и их разрушение. В основу процессов структурообразования положены соответствующие технологические механизмы: плавления и кристаллизации, массопереноса и конденсации, фазовых и структурных термодинамических и физико-химических превращений, деформации и формирования дислокаций, а также химические реакции, термодинамические и физико-химические процессы, направленные на образование новых сложноструктурированных керамических систем [1, 4, 5, 11, 12].

Противоположностью структурообразованию материалов-изделий являются процессы и механизмы их разрушения, реализующиеся под воздействием внешних энергетических полей. При формировании и накоплении последних в окружающей среде и материалах на определенных этапах протекают процессы их постепенной или адиабатической концентрации, приводящие к соответствующей деформации и деградации структур, частичному или полному разрушению материалов; причем продукты наиболее интен-

сивного (адиабатического) разрушения переходят на самую высокую энергетическую ступень «квантовой лестницы», образуя при этом смесь элементарных частиц. Примерно с таких позиций можно охарактеризовать три основных вида разрушения материалов: **механическое, химическое** и особенно **тепловое. Механическое разрушение** протекает при воздействии внешних механических сил; рассматривается и изучается с позиций физики твердого тела и механики сплошной среды как сложный многоуровневый процесс, включающий формирование дефектов в кристаллической решетке, эволюцию дефектов при их взаимодействии и переход в дислокации и дислокационные поля, а затем в микро- и макротрещины. **Химическое разрушение** протекает в газовых, жидких, твердых и комбинированных средах в присутствии корродиента и особенно под действием химических, электрических, электрохимических и других потенциалов, температуры и ряда других факторов. Теоретически в рамках физико-химических подходов химическое взаимодействие в системе материал – корродиент оценивают через термодинамический, энергетический, электрохимический критерии поверхностной энергии и смачиваемости материала корродиентом. Например, в металлургии от коррозии и эрозии разрушается около 2/3 огнеупоров. **Тепловое (термическое) разрушение** включает процессы и механизмы физико-химической и термодинамической (*тепловой*) деструкции материалов и их последующего термомеханического разрушения. Под действием термических напряжений (особенно при термоударе) разрушается около 1/3 огнеупоров [15].

Еще раз следует отметить важность применения компьютерного моделирования в анализе физико-химических процессов структурной инженерии в технологии формирования иерархических структур и их сравнительного модельного и эксплуатационного разрушения на соответствующих структурно-энергетических ступенях. На практике в области технической керамики такой подход удобен тем, что позволяет объективно изучать и решать материаловедческие и инженерно-технологические задачи консолидации и синтеза заданных материалов с учетом конкретных данных об их эксплуатационных механизмах разрушения на макро-, мезо-, микро- и ультрадисперсных уровнях, используя анализ механизмов поэтапного энергетического воздействия на керамическую систему и его структурные состояния [1–8].

В структурной инженерии основными иерархическими уровнями при разработке и изучении материалов являются их ионно-электронные, атомарно-молекулярные кристаллохимические состояния, а также нано-, микро-, мезо- и макроразмерные уровни, их энергетические со-

стояния и уровни, реализуемые путем поэтапно-технологического уменьшения/увеличения подводимой к ним энергии, необходимой при соответствующем уменьшении/увеличении линейного масштаба создаваемых структур и соответствующих им материалов-изделий. При движении по ступеням «квантовой лестницы» в одном из таких направлений происходит объединение атомов в молекулы, кристаллы, поликристаллы и более сложные гетерообразования; формируется многоуровневая структура реальных материалов. При этом структурная (энергетическая) устойчивость (например, прочность) таких материальных образований невысока и будет снижаться в сторону увеличения их линейных размеров и усложнения структуры объемных конфигураций, а при уменьшении — увеличиваться [1, 8, 12].

На технологических этапах создания эффективных керамических материалов кристаллы и сложноструктурированные поликристаллические образования, обладая различной микро-, мезо- и макроструктурной энергетической устойчивостью, испытывают фазовые, структурные, полиморфные превращения при изменении их химических составов, воздействии газовых сред, температур и давлений. Общая структурная прочность в таких техногенных кристаллах, поликристаллах и материалах в целом определяется небольшой частью от их внутренних межатомных сил и связей, которые формируются через конфигурации электронных орбит самих атомов и соответствующие им энергетические типы химических связей — металлических, ионных, ковалентных, ионно-ковалентных, вандерваальсовых или гетеродесмических [10–12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С материаловедческих позиций в рамках программно-методической формулы «состав – структура – свойство» — «проектируемый материал» проведен анализ условий, процессов и механизмов разрушения (износа) и синтеза (получения) материалов-изделий из технической керамики (конструкционной, функциональной, огнеупорной). Разработана логистическая блок-схема системно-дифференцированного анализа и создания физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологии технической керамики, обеспечивающих последовательное превращение и перевод минерального и техногенного сырья в материалы-изделия раз-

<p>Двухслойный стакан-дозатор (ZrO_2ЧСЦ–Al_2O_3) для МНЛЗ</p> 	<p>Керамический тигель с крышкой для литейных процессов драгметаллов</p> 	<p>Термостойкий керамический тигель для литья в стоматологии</p> 	<p>Огнеупорный одно- и двухслойный тигель (плавильно-литевое оборудование)</p> 
<p>Огнеупорная оснастка для производства упрочняющих металлических волокон из расплава</p> 	<p>Чехлы термпар для диагностики расплавов</p> 	<p>Теплозащитные экраны из керамики</p> 	<p>Керамический поддерживающий ролик (производство металлокорда)</p> 
<p>Футеровочные абразивно-износостойкие пластины</p> 	<p>Дюза керамическая для римермов подземной проходки грунтов</p> 	<p>Кольца керамические уплотнительные на основе ZrO_2</p> 	<p>Капиллярно-проницаемые диафрагмы на основе ZrO_2ЧСЦ, α-Al_2O_3</p> 
<p>Капиллярно-проницаемые одно- и многослойные керамические диафрагмы – твердые электролиты для электрохимической обработки водных сред (ZrO_2ЧСЦ, Al_2O_3 и др.)</p> 	<p>Керамические электроизоляторы (автоматическая сварка трубчатых металлов)</p> 	<p>Фильтрующие керамические элементы</p> 	
<p>Теплоизоляционные и огнезащитные материалы из термовспученного вермикулита</p> 	<p>Двухслойная огнеупорная вермикулитовая и огнеупорного бетона</p> 		
<p>Огнеупорные проницаемые диафрагмы (ZrO_2ЧСЦ, α-Al_2O_3, MgO)</p> 	<p>Огнеупорная воронка из керамобетона для розлива расплава</p> 		

Изделия из технической керамики

личного технического и функционального назначения. Некоторые из них показаны на рисунке: стаканы-дозаторы для МНЛЗ; тигли для плавления-литевых процессов; воронки для дозирования алюминий-магниевого и других расплавов; огнетеплозащитные легковесные материалы на основе термовспученного вермикулита; чехлы для термопар и мониторинга температурных полей в расплавах при 1300–1800 °С; керамические уплотнительные кольца; дюзы для риммеров подземной проходки (без вскры-

тия) грунтов и последующих бетонирования каналов и прокладки кабельных коммуникаций; пористые капиллярно-проницаемые диафрагмы для электрохимических реакторов энергетической обработки и структурирования воды и водных растворов; фильтры различного технического назначения; термостойкие электроизоляторы для автоматической контактной сварки трубчатых биметаллов; поддерживающие ролики для производства металлокорда; сопла для песко- и дробеструйки и др. [2–9, 14].

Библиографический список

1. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии : энциклопедическое издание ; под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. Т. 1. Кн. 1. — Киев : Наукова думка, 2008. — 1054 с.
2. **Роман, О. В.** Научно-практические подходы создания керамо-огнеупорных материалов и технологий / О. В. Роман, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 9. — С. 17–27.
3. **Roman, O. V.** Scientific and practical approaches to creating ceramic refractory materials and technology / O. V. Roman, F. I. Panteleenko, O. P. Reut [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 5. — P. 334–342.
3. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические процессы в материаловедении и технологиях износостойкой корундовой керамики: дюзы для риммеров подземной проходки грунтов / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, Н. А. Руденская // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 54–60.
4. **Shmuradko, V. T.** Physicochemical processes in wear-resistant corundum ceramic materials science and technology: nozzles for underground soil tunnelling rimmers / V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut, N. A. Rudenskaya // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 378–383.
4. **Шмурадко, В. Т.** Особенности структурной инженерии в технологиях триботехнических материалов и изделий / В. Т. Шмурадко, М. О. Степкин // Мат-лы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука — образованию, производству, экономике». — Минск : БНТУ, 2015. — Т. 1. — С. 368, 369.
5. **Пантелеенко, Ф. И.** Физико-химические основы структурной инженерии термостойких электроизоляционных материалов / Ф. И. Пантелеенко, Е. Ф. Пантелеенко // Мат-лы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука — образованию, производству, экономике». — Минск : БНТУ, 2015. — Т. 1. — С. 372, 373.
6. **Шмурадко, В. Т.** Принципы создания термостойких электроизоляционных изделий для карьерных самосвалов БелАЗ ; тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, М. О. Степкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 19, 20.
7. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические процессы и механизмы получения термостойких электроизоляторов для карьерных самосвалов БелАЗ / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 48–51.
8. **Shmuradko, V. T.** Physicochemical processes and mechanism for preparing Belaz quarry dumper truck heat-resistant electrical insulators / V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 614–617.
8. **Шмурадко, В. Т.** Материаловедческие подходы в создании корундосодержащих огнеупоров / В. Т. Шмурадко, М. О. Степкин // Мат-лы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука — образованию, производству, экономике». — Минск : БНТУ, 2015. — Т. 1. — С. 370, 371.
9. **Шмурадко, В. Т.** Материаловедческие принципы и технологические решения разработки, создания и применения износостойких корундовых материалов-изделий для механизмов подземной проходки грунтов и производства металлокорда / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Мат-лы Междунар. науч.-техн. конф. «Новые технологии и материалы, автоматизация производства», г. Брест, 2–3 ноября 2016 г. — Брест : БрГТУ, 2016. — С. 109–111.
10. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1993. — 187 с.
11. **Баринов, С. М.** Прочность технической керамики / С. М. Баринов, В. Я. Шевченко. — М. : Наука, 1996. — 159 с.
12. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии : энцикл. изд. ; под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. Т. 2. Кн. 1. — Киев : Наукова думка, 2008. — 854 с.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 272 с.
14. **Пантелеенко, Ф. И.** Особенности создания керамических материалов-изделий различного технического назначения / Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, В. Т. Шмурадко [и др.] // Мат-лы 19-го междунар. симпози. «Технологии. Оборудование. Качество». — Минск, 2016. — С. 90–93.
15. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
16. **Замятин, С. Р.** Огнеупорные бетоны / С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. Б. Хорошовин [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 192 с. ■

Получено 03.10.18

© В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, Н. А. Руденская, С. В. Григорьев, А. Ф. Пантелеенко, 2019 г.

УДК 628.4.038:666.762.2.043.2

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОВЕСНОГО ОГНЕУПОРА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И НЕФТЕДОБЫЧИ

Результаты проведенных исследований показали, что на основе отходов производства (глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд — отхода цветной металлургии и бурового шлама — отхода нефтедобычи) без применения традиционных природных материалов можно получить высококачественные легковесные огнеупоры.

Ключевые слова: легковесные огнеупоры, отходы производства, глинистая часть хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), буровой шлам (БШ).

ВВЕДЕНИЕ

Четкой классификации легковесных огнеупоров, отражающей их основные свойства и охватывающей все многообразие этих материалов, пока нет. Стандарт распространяется только на шамотные, полукислые каолиновые, высокоглиноземистые и диасовые легковесные огнеупоры. Легковесные изделия выпускают кажущейся плотностью от 0,4 до 1,4 г/см³. Недостатком их классификации является также то, что она не охватывает все виды пористых материалов, производимых и используемых в настоящее время для огнеупорной теплоизоляции. Строго говоря, не все легковесные огнеупорные материалы можно отнести к классу теплоизоляционных.

Следует отметить также, что не все материалы, входящие в группу теплоизоляционных, являются огнеупорными. Часть из них было бы правильнее назвать высокотемпературостойкими теплоизоляционными материалами. Однако если они применяются в тех же областях, что и традиционные огнеупорные материалы, то их целесообразно рассматривать совместно с группой огнеупоров.

Способ формирования пористой структуры огнеупоров

В производстве огнеупорных и особенно высокоогнеупорных пористых материалов используют преимущественно два способа формирования пористой структуры: способ выгорающих добавок и пенный. В последнее время начал

применяться способ волокнообразования за счет совершенствования получения расплавов из тугоплавкого сырья и волокон из различных расплавов. Выбор способа порообразования зависит от того, материал какой структуры и пористости необходимо получить.

Способ выгорающих добавок является самым старым способом получения пористой керамики. Преимущество этого способа — его простота. С его применением получают материалы пористостью до 50–60 %. В качестве выгорающих добавок могут быть использованы любые твердые горючие материалы: древесные опилки, различные виды каменного угля, продукты коксования, смолы, сланцы и др. Наиболее широко в качестве выгорающих добавок используют древесные опилки (предпочтительнее от поперечной распиловки твердых пород древесины), содержание которых в формочной массе не должно превышать 30 %, иначе масса теряет связность. Недостаток опилок как выгорающей добавки — их гигроскопичность: они сильно впитывают воду и набухают. Кроме того, опилки, как правило, имеют неоднородный состав (по плотности, влажности, размеру частиц) даже в пределах одной и той же партии древесины, что сказывается на качестве готовых изделий. Выбор вида выгорающей добавки зависит от способа формования получаемых изделий.

Цель работы — получение легковесного огнеупора на основе отходов цветной металлургии (глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ) в качестве глинистой связующей) и нефтедобычи (бурового шлама (БШ) в качестве отошителя и выгорающей добавки) без применения традиционных природных материалов.



В. З. Абдрахимов
E-mail: 3375892@mail.ru

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы

Глинистый компонент. В настоящей работе в качестве глинистой составляющей для получения легковесных огнеупоров использовали ГЦИ, ее оксидный и поэлементный химические составы представлены в табл. 1, 2 [1–5]. Минеральный состав ГЦИ представлен следующими основными минералами, мас. %: каолинит 43–48, гидрослюда + монтмориллонит 8–12, кварц 13–16, полево-шпат 18–20, кальцит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды железа 3. Содержание органических примесей 0,80–0,98 мас. %, фракционный состав приведен в табл. 3, технологические показатели указаны в табл. 4.

Отощитель и выгорающая добавка. В качестве отощителя и выгорающей добавки использовали БШ [6–9]. Пластичные глинистые материалы (пластичность ГЦИ 22–25) редко применяются в чистом виде (без специальных добавок), так как в процессе сушки и обжига они дают большую усадку, сопровождающуюся короблением и растрескиванием, что сильно затрудняет изготовление изделий правильной формы и точных размеров. Для уменьшения усадки керамических масс при сушке и обжиге и увеличения скорости обжига в их состав вводят отощающие материалы. Их делят на естественные (кварцевый песок) и искусственные (шамот). Кроме того, отощители формируют структуру материала при обжиге.

БШ представляет собой часть взвеси, которая улавливается шламовой трубой при колонковом бурении. Колонковое бурение — вид быстровращательного бурения, при котором разрушение породы происходит по кольцу, а не по всей площади забоя. Если при разведочном бурении наблюдается истирание рудных минералов, то БШ обогащается ценными компонентами руды; поэтому следует проводить опробование и анализ БШ для уточнения результатов опробования скважины по керну [10, 11]. Химический и фракционный составы БШ представлены в

табл. 1–3, технологические показатели указаны в табл. 4.

Твердые частицы БШ обладают значительной адгезией к нефтепродуктам, а из-за неправильной формы получившиеся образования твердые частицы-нефтепродукты устойчивы и практически неразделимы на составляющие механическими способами. В ходе эволюции образования твердые частицы — нефтепродукты слипаются в более крупные ввиду хорошей когезии, а также под действием сил тяжести уплотняются, переходя из гелеобразного состояния в вязкопластичную массу. Процесс занимает продолжительный период, поэтому вода из придонных участков имеет черный цвет. Результаты рентгенофазового анализа показали, что БШ состоит преимущественно из кварцевого песка, минералов, входящих в состав глины, карбоната кальция, а также незначительного количества полевого шпата, гематита и прочих минералов (рис. 1).

Таблица 1. Химический состав отходов производства, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Δm _{прк}
ГЦИ	58–59	21–22	6–7	1–2	1,0–1,5	1,5–2,0	7–8
БШ	26–28	4–5	5–6	28–30	1–2	0,5–1,0	33–35

Таблица 2. Поэлементный состав отходов производства, %

Компонент	C	O	Na	Mg	Al + Ti	Si	S	K	Ca	Fe
ГЦИ	2,18	51,26	0,26	0,54	15,45	24,80	0,32	0,12	0,20	4,87
БШ	17,08	37,92	0,94	0,83	6,18	10,38	1,87	0,92	19,08	4,08

Таблица 3. Фракционный состав отходов производства

Компонент	Содержание, %, фракции, мм				
	>0,063	0,063–0,010	0,010–0,005	0,005–0,001	<0,0001
ГЦИ	0,8	8,1	12,1	21,0	58,0
БШ	12,1	12,8	15,1	21,3	38,7

Таблица 4. Технологические показатели отходов производства

Компонент	Теплотворная способность, ккал/кг	Температура, °C		
		начала деформации	размягчения	жидкоплавкого состояния
ГЦИ	780	1450	1500	1550
БШ	3500	2100	1260	1290

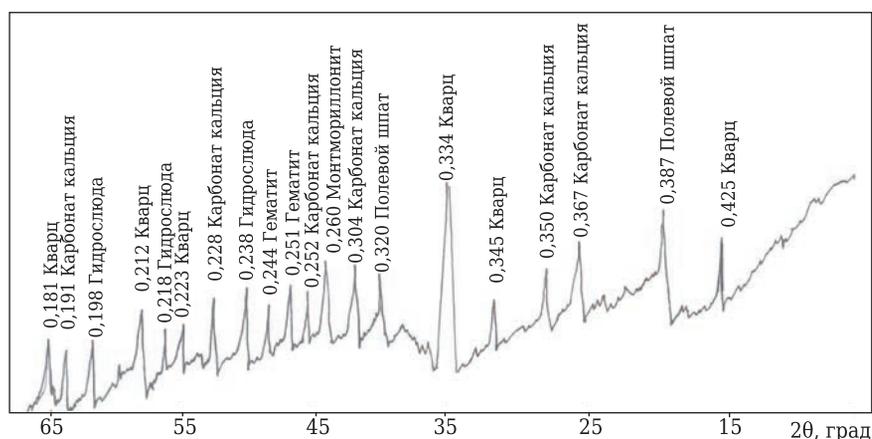


Рис. 1. Рентгенограмма БШ

Результаты исследований

Керамическую массу влажностью 18–22 %, предварительно пропущенную через сито № 01, готовили в лабораторных условиях пластическим способом. Из массы формовали изделия размерами 250×120×65 мм, сушили их до остаточной влажности не более 5 % и обжигали при 1000 °С. В табл. 5 приведены составы керамических масс, в табл. 6 — физико-механические свойства композиционных теплоизоляционных материалов.

Легковесный (теплоизоляционный) строительный кирпич подразделяют в зависимости от плотности на три класса: класс А плотностью от 700 до 1000 кг/м³, Б — от 1000 до 1300 кг/м³, В — от 1300 до 1450 кг/м³. Как видно из табл. 6, изделия составов 2 и 3 относятся к классу Б, состава 1 — к классу В. Согласно требованиям ГОСТ 530 «Кирпич и камень керамические. Общие условия», теплотехнические характеристики изделий оцениваются по теплопроводности (в сухом состоянии) λ, Вт/(м·°С): до 0,20 — группа высокой эффективности, от 0,20 до 0,24 — повышенной эффективности, от 0,24 до 0,36 — эффективные, от 0,36 до 0,46 — условно-эффективные, выше 0,46 — малоэффективные (обычные). Как видно из табл. 6, полученные легковесные изделия относятся к разным группам: изделия состава 3 по теплотехническим характеристикам относятся к группе высокой эффективности, состава 2 — к группе повышенной эффективности, состава 1 — к группе условно-эффективных. Теплофизические свойства этих огнеупорных материалов определяются в основном их теплопроводностью, которая является функцией плотности и объемной теплоемкости. Объемная теплоемкость материала снижается с уменьшением его плотности, она характеризует способность кладки поглощать тепло.

Теплопроводность легковесных изделий является основным показателем. Перенос тепловой энергии структурными частицами вещества

(молекулами, атомами, ионами) в процессе их теплового движения [12–14] может происходить в любых телах с неоднородным распределением температур, но механизм переноса теплоты будет зависеть от агрегатного состояния вещества. Явление теплопроводности заключается в том, что кинетическая энергия атомов и молекул, которая определяет температуру тела, передается другому телу при их взаимодействии или передается из более нагретых областей тела к менее нагретым [12–14]. Иногда теплопроводностью называется также количественная оценка способности конкретного вещества проводить тепло.

В установившемся режиме плотность потока энергии, передающейся посредством теплопроводности, пропорциональна градиенту температуры (закон Фурье):

$$\vec{q} = -\kappa \text{grad}(T),$$

где \vec{q} — вектор плотности теплового потока — количество энергии, проходящей в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной каждой оси; κ — теплопроводность; T — температура. Минус в правой части выражения показывает, что тепловой поток направлен противоположно вектору $\text{grad } T$ (т. е. в сторону скорейшего убывания температуры). В интегральной форме это выражение запишется так (если речь идет о стационарном потоке тепла от одной грани параллелепипеда к другой):

$$P = -\kappa \frac{S \Delta T}{l},$$

где P — полная мощность тепловых потерь; S — площадь сечения параллелепипеда; ΔT — перепад температур граней; l — длина параллелепипеда (расстояние между гранями).

Связь теплопроводности K с удельной электрической проводимостью σ в металлах устанавливает закон Видемана – Франца:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T,$$

где k — постоянная Больцмана; e — заряд электрона.

Определение теплопроводности трех проб керамического изделия (см. табл. 5, 6) проводили на измерителе теплопроводности ИТП-МГ 4 «250» [15]. Прибор обеспечивает определение теплопроводности в диапазоне 0,02–1,50 Вт/(м·К); погрешность измерения ±5 %. Принцип работы прибора заключается в создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к его лицевым граням, а также в измерении толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней. Общий вид прибора показан на рис. 2.

Таблица 5. Составы керамических масс

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
ГЦИ	80	70	60
БШ	30	40	50

Таблица 6. Физико-механические показатели легковесного изделия

Показатели	Изделие состава		
	1	2	3
Плотность, кг/м ³	1450	1280	1170
Морозостойкость, циклы	25	22	18
Предел прочности при сжатии, МПа	12,4	11,2	9,8
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	0,470	0,208	0,195
Температура жидкоплавкого состояния, °С	1380	1320	1300

Образцы для испытаний изготавливали в виде прямоугольного параллелепипеда, наибольшие (лицевые) грани которого имели форму квадрата со стороной 250 мм. Температура обжига образцов 1000 °С. Длину и ширину образца измеряли линейкой с погрешностью не более 0,5 мм, толщина H образца от 5 до 50 мм. Толщину образца H и разницу температур между нагревателем и холодильником ΔT необходимо выбирать в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [15], в зависимости от прогнозируемой теплопроводности материала. Грани образца, контактирующие с рабочими поверхностями плит прибора, должны быть плоскими и параллельными. Отклонение лицевых граней жесткого образца от параллельности не должно быть более 0,5 мм.

Толщину образца измеряли штангенциркулем с погрешностью не более 0,1 мм в четырех углах на расстоянии 50 мм от вершины угла и в середине каждой стороны. За толщину образца принимали среднеарифметическое значение результатов всех измерений. Вычисление теплопроводности λ , Вт/(м·°С), и термического сопротивления R , (м²·°С)/Вт, проводили с применением вычислительного устройства прибора по формулам

$$\lambda = \frac{Hq}{T_n - T_x},$$

$$R = \frac{T_n - T_x}{q} - 2R_k,$$

где R_k — термическое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора (учитывается при калибровке прибора по эталонным образцам); T_n и T_x — температура горячей и холодной лицевой грани образца; q — плотность образца.

Результаты приведены в табл. 6. За счет повышенных теплотворной способности (3500 ккал/кг, см. табл. 4) и $\Delta m_{\text{прк}}$ (см. табл. 1) БШ, а также содержание в нем углерода (см. табл. 2) в керамическом материале создается пористость и получается пористый легковесный материал низкой плотности. Из-за повышенного содержа-

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Экологические и практические аспекты использования высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве кислотоупоров / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 1. — С. 40–43.
2. **Абдрахимов, В. З.** Ecological and practical aspects of the use of high-alumina petrochemical waste products in the production of acid-resistant materials / V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 1. — P. 52–55.
3. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры — 2013. — № 1. — С. 13–23.



Рис. 2. Измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 «250»

ния в отходах CaO (см. табл. 1 и 2) используемые сырьевые материалы будут способствовать спеканию керамики. Известно, что CaO несмотря на высокую температуру плавления для глино-содержащих масс является сильным плавнем вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений [16].

Существенный недостаток способа выгорающих добавок — невозможность получения изделий пористостью более 60 %. Это объясняется в основном неправильной формой частиц выгорающей добавки. Поры в материале, оставшиеся после выгорания частиц, повторяют их конфигурацию. Поэтому характер пористости материалов весьма хаотичен: стенки пор имеют неодинаковую толщину, а сами поры самую разнообразную форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование отходов производства — глинистой части хвостов цирконийменитовых руд и бурового шлама для изготовления легковесных огнеупоров позволяет получить продукцию с высокими показателями. Выгорающие добавки в виде бурового шлама не только повышают пористость изделий, но и способствуют равномерному спеканию огнеупорного материала.

Abdrakhimov, V. Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.

3. **Абдрахимов, В. З.** Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.

Abdrakhimov, V. Z. Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 5–10.

4. **Абдрахимова, Е. С.** Экологические аспекты использования золы легкой фракции и отходов цветной металлургии в производстве кислотоупорного кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 5. — С. 41–44.

Abdrakhimova, E. S. Ecological aspects of the use of light ash fraction and nonferrous metallurgy waste in the production of acid-resistant brick / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 3. — P. 231–234.

5. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические методы исследования минерального состава и структуры пористости глинистой части хвостов гравитации цирконий-илменитовых руд / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 1. — С. 10–16.

Abdrakhimova, E. S. Physicochemical methods for studying the mineral composition and pore structure for the argillaceous part zircon-ilmeneite ore gravitation tailings / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 1–5.

6. **Абдрахимова, Е. С.** Инновационные направления по использованию бурового шлама в производстве пористого заполнителя / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Бурение и нефть — 2016. — № 11. — С. 54–58.

7. **Абдрахимова, Е. С.** Использование отходов от нефтедобычи и нефтехимии в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины без применения природных традиционных материалов / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. К. Кайракбаев* // Бурение и нефть. — 2016. — № 6. — С. 49–55.

8. **Абдрахимов, В. З.** Использование отходов нефтедобычи в производстве жаростойких поризованных бетонов на основе фосфатного связующего / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Перспективные материалы. — 2017. — № 4. — С. 55–64.

9. **Абдрахимов, В. З.** Инновационные направления по использованию бурового шлама в производстве керамических материалов на основе межсланцевой глины — перспективное направление для «зеленой» экономики / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Экология и промышленность России. — 2017. — Т. 21, № 3. — С. 26–31.

10. **Абдрахимов, В. З.** Оценка экономической эффективности и современные приоритеты развития «зеленой» экономики при использовании отходов нефтедобычи в производстве теплоизоляционных материалов

/ *В. З. Абдрахимов, Д. А. Лобачев, Е. С. Абдрахимова* // Экологические системы и приборы. — 2016. — № 11. — С. 47–53.

11. **Лобачев, Д. А.** Использование отходов нефтедобычи и межсланцевой глины в производстве теплоизоляционных материалов — приоритетное направление для развития «зеленой» экономики / *Д. А. Лобачев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Изв. вузов. Строительство. — 2016. — № 3. — С. 32–36.

12. **Абдрахимов, В. З.** Исследование теплопроводности теплоизоляционных изделий на основе бейделлитовой глины и золошлакового материала / *В. З. Абдрахимов, В. А. Михеев, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 7. — С. 50–52.

Abdrakhimov, V. Z. Study of the thermal conductivity of heat insulation objects based on beidellite clay and ash material / *V. Z. Abdrakhimov, V. A. Mikheev, E. S. Abdrakhimova* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2011. — Vol. 52, № 4. — P. 285–287.

13. **Абдрахимов, В. З.** Экспериментальное исследование теплопроводности легковесного кирпича на основе бейделлитовой глины и горелых пород / *В. З. Абдрахимов, Е. А. Белякова, Д. Ю. Денисов* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 11/12. — С. 49–52.

14. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование влияния содержания нефтяного шлама на теплопроводность легковесного кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Изв. вузов. Строительство. — 2016 — № 4. — С. 38–46.

15. Измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 «250». Руководство по эксплуатации. — Челябинск : СКБ Стройприбор, 2008. — 29 с.

16. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние кальцийсодержащего шлама на фазовые превращения при обжиге кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Десятые академические чтения РААСН. Достижения, проблемы и перспективное развитие теории и практики строительного материаловедения, Казань – Пенза, 2006. — С. 92–94.

17. **Абдрахимов, В. З.** Влияние нефтяного кека на структуру пористости теплоизоляционного материала / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Изв. Самарского НЦ РАН. — 2011. — Т. 13, № 4. — С. 246–253. ■

Получено 06.12.17

© В. З. Абдрахимов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISMANAM г. Ченнаи, Индия
8–12 июля 2019 г.

<https://mme.iitm.ac.in/ismanam2019>

CHENNAI

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY MADRAS

IIT Madras Ranks First in Engineering & Research in World Country

Д. т. н. **К. Н. Вдовин** (✉), **А. А. Ряхов**, к. т. н. **К. Г. Пивоварова**,
д. т. н. **В. В. Точилкин**

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

УДК 621.746.047:669.054.2

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКИ СТАЛИ

Описана методика определения температуры плавления шлакообразующей смеси на высокотемпературном микроскопе, приведены показатели ее точности. Даны основные параметры, влияющие на результаты определения температур плавления шлаковых смесей с помощью метода ДСК, и рациональные условия проведения экспериментов, направленных на определение температур разжижения, плавления, растекания шлака.

Ключевые слова: шлакообразующая смесь, дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК).

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение требований, предъявляемых к качеству непрерывнолитой заготовки, в условиях постоянного увеличения объемов производства требует четкого соблюдения технологии разлива стали [1]. Одним из обязательных условий производства качественной заготовки является обеспечение заданного температурного интервала разлива. На всех технологических участках разлива (сталеразливочные и промежуточные ковши, кристаллизатор) широкое применение нашли шлакообразующие смеси (ШОС). Применяемые при разливе стали ШОС условно можно разделить на три группы по составу: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. В качестве компонентов, формирующих ШОС, применяют природные минералы или искусственные технические продукты. Многие отечественные металлургические предприятия производят ШОС для непрерывной разлива стали самостоятельно из местных недорогих и недефицитных материалов: портландцемента, доменного шлака, шлаков производства ферросплавов и алюминия, пыли газоочисток, песка, извести и др. [2–13].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для эффективной разлива слой жидкого шлака, образующийся при плавлении ШОС, должен

обладать рядом заданных физических характеристик: скоростью плавления, растекаемостью, фракционным составом, насыпной массой, теплопроводностью, температурным интервалом плавления, вязкостью, поверхностным натяжением и краевым углом смачивания. Важнейшим в технологическом отношении параметром ШОС является температурный интервал их плавления, который часто характеризуют температурами размягчения, плавления и растекания, так называемыми точками плавления ШОС. Их наравне с химическим составом смеси нормируют в сертификатах качества на выпускаемую продукцию. От величины этих характеристик зависит толщина слоя жидкого шлака на поверхности жидкой стали в кристаллизаторе машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и образование жидкоподвижного покровного шлака на зеркале металла в промежуточном ковше.

В процессе освоения непрерывной разлива установлены определенные требования к качеству ШОС, в том числе и к точности определения точек их плавления, температура которых не должна отклоняться от требуемой на $\pm(15-30)$ °С [14, 15]. Температура полного расплавления образцов ШОС для кристаллизаторов составляет 1120–1245 °С, а для промежуточного ковша 1250–1420 °С [16]. Температуру плавления ШОС определяют по немецкому стандарту ISO 540:2008. Он соответствует требуемой точности, несмотря на то что предназначен для определения температуры плавления золы ТЭЦ [17]. Его используют на всех специализированных зарубежных и отечественных предприятиях, произ-



К. Н. Вдовин
E-mail: vdovin@magtu.ru

водящих ШОС и имеющих в лабораториях высокотемпературные нагревательные микроскопы. Немецкий стандарт был переведен на русский язык и введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации как ГОСТ 32978–2014, предназначенный для определения плавкости золы твердого топлива.

Методики определения точек плавления ШОС приведены в работах [14, 17]. Образец смеси, спрессованный в цилиндрическую таблетку, устанавливают на керамическую подложку в нагревательную печь микроскопа и нагревают с постоянной (обычно 8–10 °С/мин) скоростью, при этом он изменяет свою форму от первоначальной до полного растекания. Изменение контура образца во время нагрева ШОС фиксируют видеокамерой (рис. 1). По этим данным компьютерная программа рассчитывает температуры деформации, сферы, полусферы и растекания ШОС (ГОСТ 32978–2014).

Несмотря на широкое применение этого метода нет однозначной точки зрения среди исследователей о соответствии характерного контура, получаемого при нагревании образца, температуре размягчения, плавления и растекания ШОС. В связи с этим в литературе встречаются совершенно противоположные трактовки температур интервала плавления ШОС. В работе [16] за начало плавления принимали момент начала деформации образца, а за конец плавления — растекание образовавшегося расплава по подложке. Авторы работы [17] считают, что температуре размягчения соответствует контур образца ШОС в виде сферы, температуре плавления — полусферы. В связи с этим у исследователей возникают определенные трудности при сравнительной оценке результатов исследований, но для правильного понимания процесса плавления шлака рекомендуется употреблять понятия, указанные в ГОСТ 32978–2014 и предложенные в работе [17].

Подготовка образца к анализу существенно влияет на результат исследования. В связи с многообразием составов ШОС для приготовления однородной пластичной массы (пасты) для заполнения формы при изготовлении цилиндрических образцов применяют различные связующие вещества, одним из которых является

дистиллированная вода. Однако нежелательно использовать воду при подготовке шлакообразующих смесей, содержащих гидратирующиеся компоненты, например портландцемент. Связано это с тем, что в процессе гидратации и гидролиза минералов портландцементного клинкера выделяется определенное количество гидроксидов кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который при нагреве разлагается с образованием оксида кальция (CaO), что приводит к увеличению температуры плавления ШОС. Кроме того, влага взаимодействует с плавиковым шпатом, являющимся основным флюсующим компонентом практически всех ШОС. В результате его гидролиза образуются CaO и летучие фторсодержащие компоненты, что также приводит к изменению (увеличению) результатов определения температуры плавления ШОС. Поэтому для таких ШОС в качестве связующего лучше использовать этиловый спирт, который рекомендуют для подготовки образцов цемента к рентгенодифрактометрическому анализу (ГОСТ Р 51795–2001). Таким образом, связующее при использовании не должно изменять свойств плавления смеси, а его выбор определяться компонентным составом ШОС.

В связи с отсутствием стандартизированной методики выполнения измерений (МВИ) на высокотемпературном микроскопе качество результатов определения точек плавления ШОС и соответствие их требуемой точности зависят от выбора условий проведения эксперимента и обработки результатов исследований.

Наиболее точными методами определения температур плавления различных веществ и материалов, в том числе ШОС, считают термические методы: дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) [17, 18]. Вместе с тем, в литературе практически нет данных об условиях проведения экспериментов, от которых зависят диагностируемая температура точек плавления ШОС и точность ее определения.

Цель настоящей работы — выбор условий проведения термического анализа и методологии оценки характеристических температур термического эффекта плавления ШОС, направленных на определение температур размягчения, плавления и растекания.

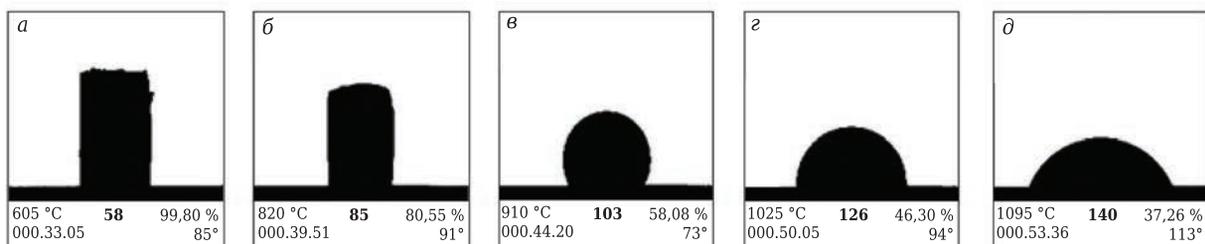


Рис. 1. Внешний вид образца ШОС при различных температурах нагрева: а — исходный контур; б — деформация; в — сфера; г — полусфера; д — растекание

Экспериментальные исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch, Германия, в интервале 20–1500 °С под управлением программного пакета Proteus, с помощью которого производили все необходимые измерения и обработку полученных результатов. В качестве исследуемых объектов выбраны ШОС импортного и отечественного производства, применяемые на различных металлургических заводах, в том числе на ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК).

Термический анализ основан на регистрации тепловых эффектов превращений, протекающих в образце в условиях программируемого изменения температуры [19]. Форма экспериментальной кривой ДСК (ДТА) существенно зависит не только от конструкции прибора, но и от условий проведения эксперимента [20, 21].

Изменение скорости нагрева образца является важным фактором, влияющим на результаты определения температур физико-химических превращений [22]. Большинство исследователей считают, что с повышением скорости нагрева возрастают температура и амплитуда (высота) пика, соответствующего термическому эффекту. Кроме того, увеличение скорости нагрева повышает чувствительность дифференциальной записи [21]. Действительно, в ряде случаев при больших скоростях нагрева удавалось наблюдать эффекты, которые при медленном нагреве не обнаруживали. В то же время уменьшение скорости нагрева позволяет разделить накладывающиеся друг на друга термические эффекты, происходящие в близком температурном диапазоне. Однако о степени влияния скорости нагрева на температуру начала эффекта (начала отклонения дифференциальной записи) у исследователей не сложилось единого мнения. В работах [20, 23] указано, что температура нагрева не влияет на температуру начала термического эффекта, а авторы работы [19] показали, что с увеличением скорости нагрева температура начала отклонения дифференциальной кривой несколько уменьшается вследствие увеличения скорости исследуемого процесса. При реализации метода ДТА (ДСК) часто используют скорость нагрева и охлаждения 10–15 °С/мин [24]. Более высокая скорость изменения температуры приводит к завышению диагностируемой температуры термических эффектов при нагреве и занижению при охлаждении. Снижение скорости нагрева ниже 10 °С/мин сглаживает термические эффекты и усложняет их диагностику.

С увеличением массы образца на кривой ДТА (ДСК) возможно полное или частичное наложение двух эффектов [20]. Использование навесок малой массы позволяет четко регистрировать начало термического эффекта [21]. Кроме того, уменьшение массы навески позволяет работать

с более высокими скоростями нагрева [25]. Однако уменьшение массы образца ограничено чувствительностью установки. Как правило, при проведении экспериментов в термическом анализе используют порошкообразные образцы. Уменьшение размера частиц образца позволяет увеличивать плотность навески прессованием, что приводит к росту коэффициента его теплопроводности [19] и благоприятно сказывается на точности результатов термоаналитических исследований. При работе с микронавесками (массой до 40 мг) в качестве эталона можно использовать пустой тигель, масса которого должна быть близка к массе тигля для исследуемого вещества. Результаты определения температур фазовых превращений в этом случае не изменяются. Как правило, в качестве эталона используют оксид алюминия (сапфир).

Характер газовой среды при проведении термоанализа значительно влияет на получаемые результаты. Когда изучаемый процесс связан с выделением или поглощением газообразного компонента, то давление газа в системе влияет на форму пика и его начальную температуру. В динамической атмосфере можно регулировать парциальное давление газа, выделяющегося в ходе реакции, меняя состав продуваемого газа. Например, если продуваемый и выделяющийся газы одинаковы по составу, то пик может сместиться в область более высоких температур. Если продуваемый и выделяющийся газы неодинаковы по составу, то парциальное давление выделяющегося газа уменьшается с увеличением расхода и пик смещается в область более низких температур. Кроме того, газовая среда может взаимодействовать с выделяющимися газами, что приводит к появлению дополнительных пиков на кривой ДТА (ДСК). Выбор атмосферы в камере печи зависит от поставленных задач.

В настоящей работе образцы нагревали до 1300–1450 °С со скоростью 10 °С/мин в смеси аргона и воздуха. Такая смесь отвечает требованиям к работе на приборе. На весы подают защитный газ аргон (10 см³/мин), который далее поступает в печь и смешивается с рабочим газом — воздухом (30 см³/мин). Массы навесок составляли 8,5–9,0 мг. Образцы ШОС перед проведением анализа прокаливали при (850±50) °С. Измерения проводили в платиновых тиглях. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель. Стоит отметить, что эксперименты проводили в закрытых тиглях для предотвращения загрязнения поверхности печи и для лучшего локального нагрева внутри тигля. Перед проведением анализа прибор калибровали по температурам плавления эталонов, в качестве которых использованы чистые металлы. Ошибка измерения температуры не превышала ± 0,1 °С.

На кривой нагрева в диапазоне 1060–1243 °С виден эндотермический эффект, отвечаю-

щий только плавлению образца ШОС. Другие физико-химические превращения при такой подготовке образца ШОС к анализу не диагностировали (рис. 2).

Обработка полученных результатов сводится к выявлению определенных характеристик термического эффекта, в роли которых выступают температуры начала, окончания и пика эффекта, а также перегибов в области термического эффекта (рис. 3). Таким образом, каждый термический эффект характеризуется пятью точками, температуры которых указаны в поле термограммы. Чтобы соотнести эти характеристические температуры с температурами, полученными с помощью высокотемпературного микроскопа, необходимо

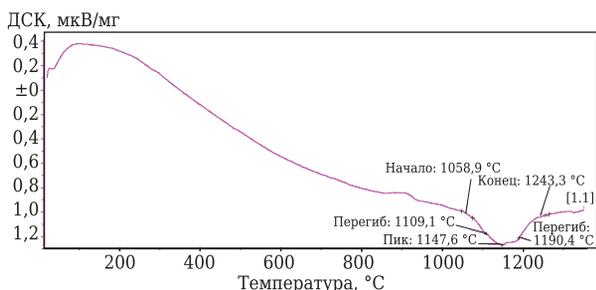


Рис. 2. Кривая ДСК ШОС марки Accuterm ST-SP/234-SC, прокаленной при 800 °C

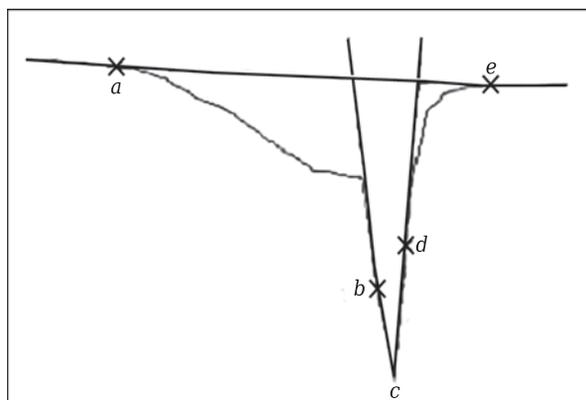


Рис. 3. Тепловой эффект, отвечающий плавлению образца двухкомпонентной системы Cu-Ni, с отмеченными характеристическими точками: *a* — начало отклонения кривой ДТА от базовой линии; *b* — точка перегиба начальной ветви эффекта; *c* — максимум (пик) эффекта; *d* — точка перегиба конечной ветви пика; *e* — возвращение ДТА-кривой к базовой линии

установить взаимосвязь этапа превращения, происходящего в образце, и положения термодинамической кривой основных характеристических точек термического эффекта [26, 27]. Интерпретация характеристических точек должна опираться на конкретный механизм превращений в образце. В работе [22] представлен стандартный термический эффект, обусловленный плавлением образца, с описанием его механизма.

Начало отклонения кривой ДТА от базовой линии (точка *a*) отвечает началу превращения у стенок тигля — начинает образовываться жидкость. Скорость плавления зависит от условий теплопередачи в тигле, связанных с площадью контакта исследуемого вещества с поверхностью тигля, массой образца, скоростью нагрева и другими факторами. В точке перегиба (точка *b*) скорость плавления увеличивается, что может свидетельствовать об улучшении условий теплопередачи вследствие увеличения площади контакта тигля и навески. Далее условия теплопередачи практически не влияют, а характер протекания процесса определяется только самой природой превращения. В точке пика (точка *c*) количество энергии, затрачиваемой на нагрев навески, превышает количество энергии эндотермического превращения, и кривая ДТА стремится вернуться к своему первоначальному направлению (конечная ветвь пика). В точке перегиба на конечной ветви пика заканчивается процесс плавления (точка *d*), а после него происходит выравнивание температур между образцом и эталоном (точка *e*). За температуру размягчения можно принимать точку перегиба начальной ветви эффекта, за температуру плавления — максимум пика, за температуру растекания — точку перегиба на конечной ветви пика.

В таблице приведены средние значения температур точек плавления ШОС на основе литературных данных и сертификатов качества, а также полученные экспериментально с помощью метода ДСК. Сравнения температур плавления ШОС, полученных с помощью высокотемпературного микроскопа и методом ДСК, показывают хорошее совпадение. Расхождения между температурой размягчения, плавления и растекания составили ± (9–26 °C), (2–25 °C) и (17–30 °C) соответственно.

Температура плавления шлакообразующих смесей, применяемых на ПАО ММК*

Марка ШОС	Температура, °C		
	размягчения	плавления	растекания
Accuterm 512-21-03	1100 / 1091	1140 / 1115	1160 / 1143
Accuterm ST-SP/234-SC	1135 / 1109	1155 / 1148	1165 / 1190
Alsicover TS-B1	- / 1288	1310 / 1306	- / 1313
ГШОС 8	- / 1157	1160–1180 / 1182	- / 1190
ГШОС 10	- / 1120	1130–1150 / 1150	- / 1160
ГШОС12	- / 1186	1250–1280 / 1213	- / 1222
ГШОС 14	- / 1000	1110–1140 / 1094	- / 1132

* В числителе указаны значения, полученные на высокотемпературном микроскопе, в знаменателе — по методу ДСК.

Методика выполнения измерений на высокотемпературном микроскопе обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений Δ , и имеет следующие показатели точности [14]:

Температура, °С:	
размягчения.....	750–1350
растекания.....	1000–1350
Предел допускаемой погрешности $\pm\Delta$ ($P = 0,95$)	30
Показатель воспроизводимости (СКО) σ_R	15
Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО) σ_{Rn}	13

Расхождение между результатами измерений точек плавления ШОС, выполненных разными методами, не превышает предела допускаемой погрешности, что указывает на корректность выбранных условий эксперимента и обработки результатов.

Библиографический список

1. **Вдовин, К. Н.** Модернизация огнеупорного оборудования сортовой МНЛЗ / *К. Н. Вдовин, Василий В. Тоцилкин, В. И. Умнов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 3–7.
- Vdovin, K. N.** Upgrading of the refractory equipment of a continuous section caster / *K. N. Vdovin, Vasilii V. Tochilkin, V. I. Umnov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 4. — С. 349–353. DOI: 10.1007/s11148-017-0109-9.
2. **Лозовский, Е. П.** Разработка составов шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей с основной футеровкой / *Е. П. Лозовский, Д. В. Юречко, С. В. Горосткин* [и др.] // *Черная металлургия.* — 2008. — № 5. — С. 25–28.
3. **Соколов, В. В.** Освоение производства шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали на ОАО «ЗСМК» / *В. В. Соколов, Д. Б. Фойгт, И. А. Журавлев* [и др.] // *Сталь.* — 2004. — № 9. — С. 20–22.
4. **Экхардт, Д.** Выбор шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали / *Д. Экхардт, Д. Бехманн* // *Сталь.* — 2008. — № 11. — С. 19–22.
5. **Суворов, С. А.** Совершенствование шлакообразующих смесей для кристаллизаторов МНЛЗ / *С. А. Суворов, Е. А. Вихарев* // *Сталь.* — 2010. — № 4. — С. 38–41.
6. **Лейтес, А. В.** Защита стали в процессе непрерывной разливки / *А. В. Лейтес.* — М.: Металлургия, 1984. — 200 с.
7. **Шульц, Т.** Экологически безопасные шлакообразующие смеси для процесса непрерывной разливки / *Т. Шульц, Д. Янке, Х. Хеллер, Б. Лихатц* // *Черные металлы.* — 2008. — № 9. — С. 32–40.
8. **Смирнов, А. Н.** Свойства шлакообразующих смесей для непрерывной разливки стали с повышенной скоростью / *А. Н. Смирнов, С. П. Макуров, М. Б. Епишев, А. Ю. Цупрун* // *Электрометаллургия.* — 2007. — № 3. — С. 13–16.
9. **Хаазе, Р.** Шлакообразующие смеси для непрерывной разливки стали / *Р. Хаазе* // *Новые огнеупоры.* — 2004. — № 3. — С. 20–22.
10. **Гречишный, В. В.** О критериях выбора компонентного состава гранулированной шлакообразующей

Определение точек плавления ШОС методом ДСК может обеспечить получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей ± 30 °С, рекомендуемое количество параллельных определений $n = 3$ (но не менее двух).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выбраны рациональные условия определения температур плавления ШОС методом ДСК. Достоверность результатов измерений подтверждена практически экспериментами путем сравнения с известной методикой определения температур плавления ШОС с помощью высокотемпературного микроскопа. Предложен и теоретически обоснован метод обработки результатов экспериментов, направленных на определение температур размягчения, плавления и растекания с помощью метода ДСК.

- смеси для кристаллизатора УНРС / *В. В. Гречишный, С. К. Носов, А. Ф. Сарычев* [и др.] // *Тр. 3-го конгресса сталеплавателей.* — М.: Черметинформация, 1996. — С. 352–354.
11. **Хаазе, Р.** Современные шлакообразующие смеси для непрерывной разливки стали / *Р. Хаазе, Г. Шарф* // *Тр. 5-го конгресса сталеплавателей.* — М.: Черметинформация, 1999. — С. 426–429.
12. **Лепихов, Л. С.** Практический опыт применения шлакообразующих смесей различного химического и гранулометрического составов при непрерывной отливке слябов крупных сечений / *Л. С. Лепихов, О. Б. Исаев, Н. И. Губин* [и др.] // *Тр. 5-го конгресса сталеплавателей.* — М.: Черметинформация, 1999. — С. 429–432.
13. **Фойгт, Д. Б.** Порошкообразные ШОС для разливки стали на МНЛЗ / *Д. Б. Фойгт, В. В. Соколов, Е. В. Протопопов* // *Сталь.* — 2006. — № 5. — С. 36, 37.
14. **Лебедев, И. В.** Повышение ассимилирующей способности шлакового расплава в промежуточном ковше при непрерывной разливке низкоуглеродистых сталей, раскисленных алюминием : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 10.06.14 / *Лебедев Илья Владимирович.* — М., 2014. — 145 с.
15. **Лейтес, А. В.** Требования к шлакообразующим смесям для производства непрерывнолитых заготовок / *А. В. Лейтес* // *Электрометаллургия.* — 2000. — № 4. — С. 26–30.
16. **Лозовский, Е. П.** Разработка эффективных шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей высокопроизводительных слябовых МНЛЗ : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 26.10.10 / *Лозовский Евгений Павлович.* — Магнитогорск, 2010. — 117 с.
17. **Куклев, А. В.** Практика непрерывной разливки / *А. В. Куклев, А. В. Лейтес.* — М.: Металлургиздат, 2011. — 432 с.
18. **Гронебаум, Р. Х.** Исследование сталеразливочной смеси с помощью термического анализа / *Р. Х. Гронебаум, Д. Плишке* // *Черные металлы.* — 2007. — № 11. — С. 39–43.
19. **Егунов, В. П.** Введение в термический анализ / *В. П. Егунов.* — Самара : 1996. — 269 с.

20. **Берг, Л. Г.** Введение в термографию / Л. Г. Берг. — М. : Наука, 1969. — 395 с.

21. **Уэндландт, У.** Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М. : Мир, 1979. — 520 с.

22. **Синева, С. И.** Влияние экспериментальных факторов на результаты определения температур фазовых превращений методом термического анализа / С. И. Синева, Р. В. Старых // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2009. — Т. 75, № 11. — С. 27–33.

23. **Пилюян, Г. О.** Введение в теорию термического анализа / Г. О. Пилюян. — М. : Наука, 1964. — 231 с.

24. **Лозицкий, В. Ю.** Исследование температур ликвидус штейнов шахтных печей комбината «Южурал-никель» / В. Ю. Лозицкий, С. И. Синева, Л. Б. Цымбу-

лов, Р. В. Старых // Цветные металлы. — 2008. — № 11. — С. 38–41.

25. **Топор, Н. Д.** Термический анализ минералов и неорганических соединений / Н. Д. Топор, Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова. — М. : Изд-во Московского государственного университета, 1987. — 187 с.

26. **Берг, Л. Г.** Физический смысл некоторых характерных точек кривой ДТА / Л. Г. Берг, В. П. Егунов // Журнал неорганической химии. — 1969. — Т. XIV, № 3. — С. 614.

27. **Аносов, В. Я.** Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. — М. : Наука, 1976. — 503 с.■

Получено 04.04.2018

© К. Н. Вдовин, А. А. Ряхов,
К. Г. Пивоварова, В. В. Точилкин, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2019

Refractories for the Future:
Collaboration among Customers, Manufactures and
Academia in Pursuit of Further High-Temperature Technology

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

Темы:

- Огнеупоры для производства:
 - железа и стали
 - стекла
 - цемента
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Огнеупоры для нефтехимических процессов
- Огнеупоры для сжигания отходов
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка сырья
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Промышленное применение огнеупоров
- Высокотемпературная инженерная керамика
- Сотрудничество между клиентами, производствами и научными организациями

Hosted by TARJ. Technical Association of Refractories, Japan

<http://unitecr2019.org/index.html>

К. т. н. **О. А. Аверичев**¹ (✉), **А. Д. Прокопец**^{1,2}, **П. А. Столин**¹

¹ ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. академика А. Г. Мержанова РАН», г. Черноголовка Московской обл., Россия

² ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

УДК 546.05:666.762.9

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЛОИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Ti/Ti–Al–C, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Представлены результаты экспериментальных исследований фазо- и структурообразования слоистого керамического материала на основе МАХ-фазы в системе Ti/Ti–Al–C, полученного в условиях сочетания процессов горения и высокотемпературного сдвигового деформирования (СВС-сжатие). Изучены особенности строения разработанного материала и характер взаимодействия между продуктами синтеза и поверхностным слоем титановой подложки.

Ключевые слова: слоистый композиционный материал (СКМ), СВС-сжатие, высокотемпературный синтез, МАХ-фаза, сдвиговое деформирование.

ВВЕДЕНИЕ

Потребность в материалах с широким набором структурных и функциональных свойств привела к созданию нового класса функциональных материалов — слоистых композиционных материалов (СКМ). СКМ представляют собой макрослойные композиции с чередующимися слоями металла и интерметаллида [1–5] и обладают уникальным сочетанием свойств: высокой прочностью, коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, жаропрочностью, износостойкостью и др. [6–8].

Возможность формирования СКМ определяется совместимостью исходных компонентов. Для получения композитов с оптимальными свойствами должно быть ограничено межфазное взаимодействие (интенсивное взаимодействие приводит к ухудшению механических свойств). Для того чтобы композит обладал стабильными свойствами, особенно при повышенных температурах, его компоненты должны быть химически совместимы, важно также обеспечить механическую совместимость, т. е. соответствие ТКЛР и показателей пластичности компонентов, позволяющих достигать прочной связи между слоями для передачи напряжений через границу [1].

Методом свободного СВС-сжатия [9–10] получен двухслойный керамический материал на основе МАХ-фазы состава Ti–Al–C на титановой подложке. Выбранные компоненты имеют хорошую химическую совместимость за счет расплавления поверхности подложки в ходе синтеза и взаимодействия ее с продуктами синтеза. На свойства всего СКМ влияет стабильность химического состава и структура границы раздела при эксплуатации. СКМ на основе МАХ-фазы Ti–Al–C являются одной из наиболее перспективных групп керамических материалов, способных работать в условиях повышенных температур и нагрузок, за счет их уникальных свойств [11–16].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления образцов использовали порошок титана (45 мкм, 99,1 %), алюминия (5 мкм, 99,5 %) и сажи (1 мкм, 99,1 %), предварительно просушенные и смешанные в шаровой мельнице в течение 4 ч. Состав выбран в следующем соотношении, мас. %: Ti 64,2, Al 27,1, C 8,7. Смешанные порошки подвергали холодному одностороннему прессованию под давлением 5 МПа для формования цилиндрических шихтовых заготовок диаметром 30 и высотой 20 мм с относительной плотностью 0,65. Шихтовую заготовку размещали в середине титановой подложки из сплава ВТ1-0 диаметром 70 и толщиной 1 мм (рис. 1). В верхней части заготовки инициировали волну горения W-образной вольфрамовой



О. А. Аверичев
E-mail: frau.london2013@yandex.ru

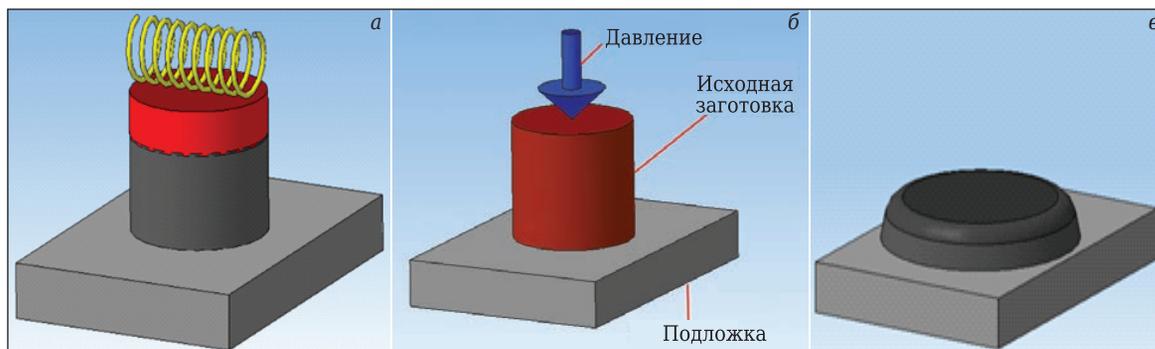


Рис. 1. Схема эксперимента: а — иницирование химической реакции; б — сжатие синтезированного материала; в — полученный СКМ

спиралью (напряжение 60 В). Через 5–6 с после иницирования синтезированный материал сжимали плунжером пресса под давлением ~10 МПа. Формирование СКМ происходило в условиях, сочетающих процессы горения в режиме СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование в одну технологическую стадию без использования специальных пресс-форм. Это является важным преимуществом метода при дальнейшем получении крупногабаритных огнеупорных плит из разрабатываемых СКМ.

Структуру полученных материалов анализировали на поперечных шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus (фирмы Carl Zeiss, Германия) на базе Ultra 55. Фазовый состав продуктов синтеза после охлаждения определяли методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что СКМ состоит из трех основных макрослоев, соответствующих различным фазовым и структурным составляющим (рис. 2). Первый слой (см. область 1, рис. 2) содержит

включения пластинчатой формы, характерной для МАХ-фазы, состава Ti–Al–C. В результате химического взаимодействия исходных компонентов образуются два стехиометрических состава МАХ-фазы: 60 мас. % Ti_3AlC_2 и 10 мас. % Ti_2AlC , а также 20 мас. % округлых зерен TiC и 10 мас. % интерметаллидных фаз алюминида титана Ti_5Al_{11} и $TiAl_3$ (рис. 3). Второй слой (см. область 2, рис. 2) является переходной зоной между синтезированным материалом и титановой подложкой и представляет собой матрицу из алюминида титана с распределенными в ней дендритными зёрнами МАХ-фазы. Третий слой (см. область 3, рис. 2) — титановая подложка.

Установлено, что первый макрослой (см. область 1, рис. 2) имеет градиентное строение. На рис. 4, а показана верхняя часть первого слоя синтезированного материала, прилежащая к плунжеру пресса во время сжатия. Структура этой зоны представляет собой МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC в виде вытянутых иглоподобных зерен длиной 8,6 и диаметром 0,8 мкм (средние размеры). Наблюдаются также округлые включения TiC размером 0,74 мкм, расположенные в матрице состава Ti_5Al_{11} (темные области). Наличие карбид-

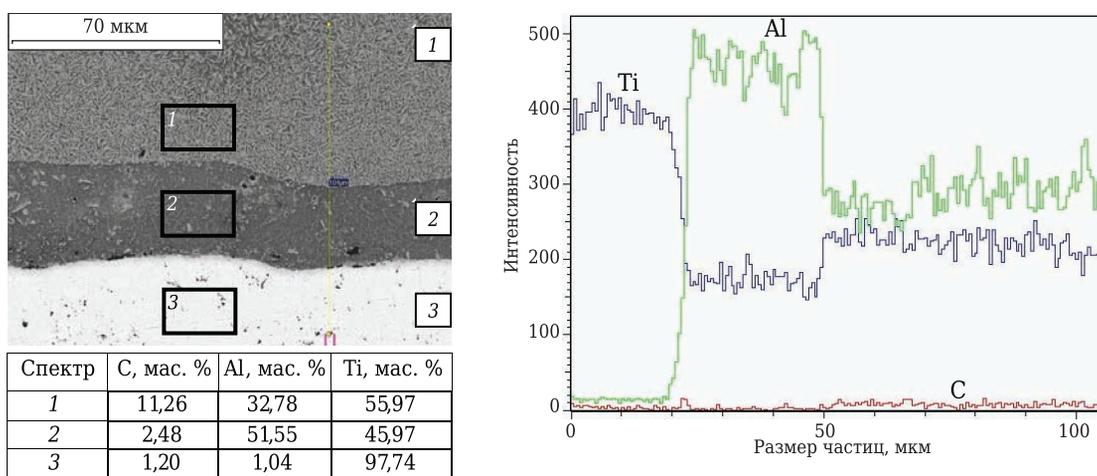


Рис. 2. Микроструктура макрослойного керамического материала и энергодисперсионный анализ по выделенной площади

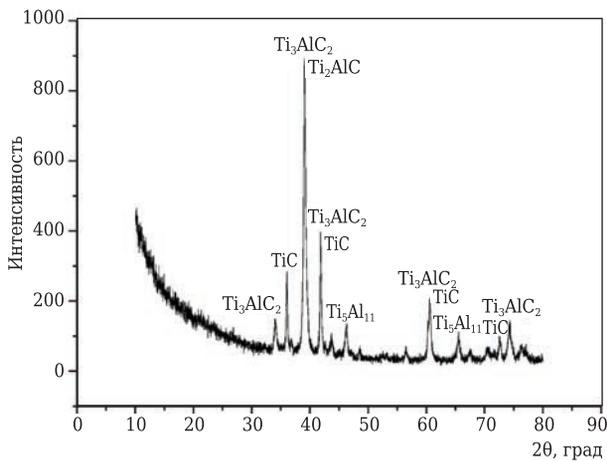


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ верхней части СКМ

ных зерен обусловлено тем, что при контакте синтезированного материала с плунжером прессы увеличиваются теплотери при сжатии и уменьшается длительность нахождения синтезированного материала при температуре образования МАХ-фаз (1350–1500 °С). В верхних частях покрытия некоторых образцов наблюдались дефекты в виде кратеров и пор, вызванные интенсивным внешним теплоотводом с поверхности материала во время механического нагружения. Для слоев, расположенных ниже, теплотери снижаются, что приводит к увеличению длительности нахождения синтезированного материала при температуре образования МАХ-фазы, в результате увеличивается доля МАХ-фазы в СКМ и снижаются карбидные и интерметаллидные включения (см. рис. 4, б). При этом размеры зерен МАХ-фазы Ti_3AlC_2 снижаются до $3,3 \times 0,4$ мкм.

Размер переходной зоны слоистый керамический материал – титан составляет 35–50 мкм (см. рис. 1). Стехиометрические соотношения полученных интерметаллидов соответствуют фазам $TiAl_2$ – $TiAl_3$. Концентрационные кривые химических элементов подтверждают, что данная область соответствует твердому раствору титана в алюминии без карбидных включений. Так как температура горения выбранного состава составила 1758 °С, то процесс синтеза протекает через плавление исходных порошков Ti и Al, которые образуют между собой интерметаллид алюминид титана. Расплавленные продукты синтеза под действием силы гравитации и внешнего давления стремятся к подложке, поверхность которой также находится в расплавленном состоянии, и кристаллизуются. Таким образом, вблизи титановой подложки наблюдается максимальное содержание интерметаллида. Также наблюдаются МАХ-фазы в незначительном количестве. Размер переходной зоны можно регулировать длительностью задержки перед приложением внешнего давления и количеством образующегося в ходе синтеза интерметаллида.

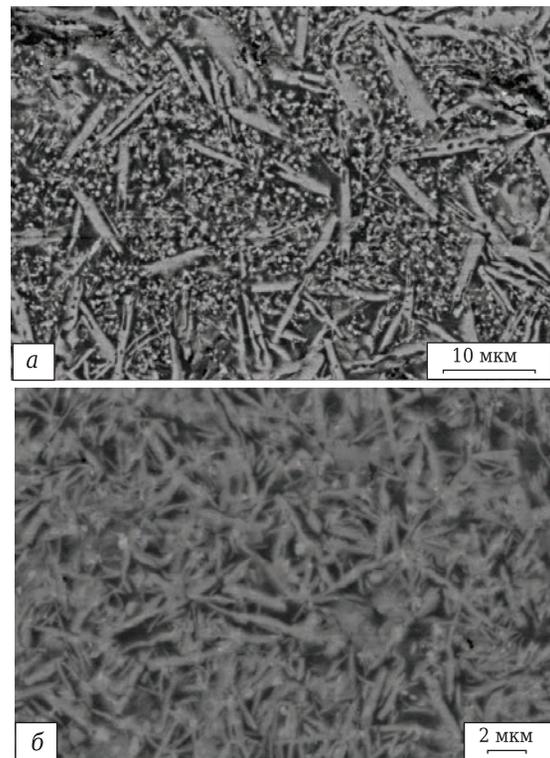


Рис. 4. Особенности микроструктуры СКМ: а — верхняя часть; б — средняя часть

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом свободного СВС-сжатия получен слоистый керамический материал на основе МАХ-фазы состава Ti/Ti–Al–C. В СКМ выделены 3 макрослоя с характерным строением и фазовым составом. Показано, что на поверхности образуется макрослой, содержащий МАХ-фазы Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC , карбидные и интерметаллидные включения Ti_5Al_{11} и $TiAl_3$. По мере удаления от поверхности СКМ доля МАХ-фазы увеличивается, а доля карбидных зерен снижается. При этом размеры дендритов МАХ-фаз уменьшаются от $8,6 \times 0,8$ до $3,3 \times 0,4$ мкм. Установлено, что в приграничной с титановой подложкой области формируется переходная зона размером 35–50 мкм на основе интерметаллидов состава $TiAl_2$ – $TiAl_3$.

Полученные результаты позволяют поновому подойти к решению проблем создания слоистых композиционных материалов и огнеупорных плит на их основе различной геометрии в условиях, сочетающих процессы СВС и сдвиговое высокотемпературное деформирование.

Библиографический список

1. Ковтунов, А. И. Слоистые композиционные материалы / А. И. Ковтунов, С. В. Мямин, Т. В. Семистенова. — Тула : Изд-во ТГУ, 2017. — 75 с.
2. Краснов, Е. И. Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti–TiAl₃ /

Е. И. Краснов, А. С. Штейнберг, А. А. Шавнев [и др.] // Труды ВИАМ. — 2016. — № 7. — С. 21–30.

3. **Fan, G. H.** Fabrication, microstructure and mechanical property of NiAl-based composite with microlaminated architecture by roll bonding and annealing treatment / G. H. Fan, Q. W. Wang, L. Geng [et al.] // *Metal. Mater. Trans. A*. — 2016. — Vol. 47A, № 3. — P. 1280–1291.

4. **Minatto, F. D.** Multilayered ceramic composites / F. D. Minatto, P. Milak, A. De. Noni [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. — 2015. — Vol. 114, № 3. — P. 127–138.

5. **Han, Y. F.** Fabrication and characterization of laminated Ti-(TiB + La₂O₃)/Ti composite / Y. F. Han, H. Q. Duan, W. J. Lu [et al.] // *Progress in Natural Science – Materials International*. — 2015. — Vol. 25, № 5. — P. 453–459.

6. **Wang, E. H.** Fabrication, mechanical properties and damping capacity of shape memory alloy NiTi fiber-reinforced metal-intermetallic-laminate (SMAFR-MIL) composite / E. H. Wang, C. H. Guo, P. J. Zhou [et al.] // *Mater. Des.* — 2016. — Vol. 95. — P. 446–454.

7. **Mali, V. I.** Microstructure and mechanical properties of Ti/Ta/Cu/Ni alloy laminate composite materials produced by explosive welding / V. I. Mali, A. A. Bataev, I. N. Maliutina [et al.] // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. — 2017. — Vol. 93, № 9–12. — P. 4285–4294.

8. **Yi, Y. Y.** High temperature interfacial phase stability of a Mo/Ti₃SiC₂ laminated composite / Y. Y. Yi, T. Ngai, A. D. Wang [et al.] // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 9. — P. 10951–10956.

9. **Столин, А. М.** Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия / А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов, М. И. Алымов // Доклады Академии наук. Химическая технология. — 2018. — № 6. — С. 681–683.

Stolin, A. M. Production of large compact plates from ceramic powder materials by unconfined SHS compaction / A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov, M. I. Alymov // *Doklady Chemistry*. — 2018. — Vol. 480, Part 2. — P. 136–138.

10. **Столин, А. М.** Получение огнеупорных плит и слоистых композитов методом свободного СВС-сжатия : тез. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / А. М. Столин, П. М. Бажин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 55.

11. **Yaghobizadeh, O.** Investigation of the effect of various parameters on the amount and morphology of nanolaminate MAX phase in C-f-C-SiC-Ti₃SiC₂ composite / O. Yaghobizadeh, A. Sedghi, H. R. Baharvandi // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2018. — Vol. 71. — P. 292–300.

12. **Yueming, Li.** Deposition and characterization of phase-pure Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ coatings by DC magnetron sputtering with cost-effective targets / Li Yueming, Zhao Guorui, Qian Yuhai [et al.] // *VACUUM*. — 2018. — Vol. 153. — P. 62–69.

13. **Jeong, G. H.** MAX-phase Ti₂AlC ceramics: syntheses, properties and feasibility of applications in micro electrical discharge machining / G. H. Jeong, G. R. Baek, T. F. Zhang [et al.] // *Journal of Ceramic Processing Research*. — 2016. — Vol. 17, № 10. — P. 1116–1122.

14. **Гальшеев, С. Н.** Высокотемпературный отжиг композита на основе МАХ-фазы системы Ti–Al–C / С. Н. Гальшеев, П. М. Бажин, А. М. Столин // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 60–64.

Galyshev, S. N. High-temperature firing of composite based on the MAX-phase of the Ti–Al–C system / S. N. Galyshev, P. M. Bazhin, A. M. Stolin [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 557–561.

15. **Agne, M. T.** Stability of V₂AlC with Al in 800–1000 degrees C temperature range and in situ synthesis of V₂AlC/Al composites / M. T. Agne, M. Radovic, G. W. Bentzel [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2016. — Vol. 666. — P. 279–286.

16. **Pazniak, A.** Dense Ti₃AlC₂ based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods / A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetininc [et al.] // *Ceram. Int.* — 2019. — № 45 (2). — P. 2020–2027. ■

Получено 09.03.19

© О. А. Аверичев, А. Д. Проконец, П. А. Столин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

REFRA 2019 — 20-я КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СОВРЕМЕННЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

24–26 апреля 2019 г. г. Прага, Чешская Республика

Темы:

- Энергетические аспекты высокотемпературной обработки
- Огнеупорные и теплоизоляционные материалы для высокотемпературных процессов
- Коррозия огнеупорных материалов
- Структура огнеупорных материалов и их модификация наноматериалами
- Новые свойства огнеупорных материалов

www.silicaty.cz

А. В. Щербаков (✉), д. ф.-м. н. В. А. Щербаков, к. ф.-м. н. В. Ю. Баринов,
к. ф.-м. н. С. Г. Вадченко, к. х. н. А. В. Линде

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН» (ИСМАН),
г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 546.05:666.762.9

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО АКТИВИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ ZrB_2-CrB , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Получены композиты ZrB_2-CrB с содержанием керамической связки 80 мас. % и относительной плотностью 0,85–0,90 методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Показано, что механическая активация (МА) исходной порошковой смеси уменьшает ее гетерогенность и повышает реакционную способность. Получен мелкодисперсный керамический композит с однородной микроструктурой, содержащий зерна ZrB_2 игольчатой формы.

Ключевые слова: механическая активация (МА), электротепловой взрыв (ЭТВ), дихлорид циркония, моноборид хрома, керамический композит.

ВВЕДЕНИЕ

Эффективным методом получения тугоплавких соединений является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в ходе которого происходит превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения и выделение большого количества тепла. Состав и структура конечного продукта зависят от характеристик исходной гетерогенной смеси и температуры синтеза [1, 2].

Для увеличения реакционной способности гетерогенной конденсированной смеси проводят механическое активирование (МА). Оно сопровождается разрушением оксидных пленок, накоплением дефектов кристаллической структуры и измельчением частиц, что приводит к увеличению удельной площади поверхности смеси и более однородному перемешиванию компонентов [3, 4].

Настоящая работа посвящена синтезу керамических композитов ZrB_2-CrB методом электротеплового взрыва (ЭТВ) в условиях квазиизостатического сжатия. Достоинствами метода ЭТВ являются сочетание экзотермического синтеза с прессованием (одностадийный

процесс), высокая производительность (время синтеза композита составляет секунды), возможность контролировать тепловой режим экзотермической реакции. Исследуемый образец, прессованный из смеси порошков циркония, хрома и бора, нагревали прямым пропусканием электрического тока до температуры воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия за счет выделения тепла от экзотермической реакции синтеза тугоплавких соединений ZrB_2 и CrB и прессование горячего продукта [5]. В ходе ЭТВ измеряли электрический ток и напряжение, по которым рассчитывали электрическое сопротивление образца, определяющееся его фазовым составом и микроструктурой. Оно влияет на скорость нагрева гетерогенной смеси и закономерности ЭТВ: чем ниже электрическое сопротивление, тем выше скорость нагрева. Поэтому для уменьшения времени синтеза и получения однородных композитов исходные компоненты механически активировали. Цель работы — исследование влияния механической активации порошков циркония и хрома на формирование микроструктуры композитов ZrB_2-CrB .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез керамических композитов осуществляли в соответствии с реакцией: $(1-x)(Zr+2B)+x(Cr+B)\rightarrow(1-x)ZrB_2+xCrB$, где x — массовая доля $(Cr+B)$ в смеси.



А. В. Щербаков
E-mail: ismandrew@ism.ac.ru

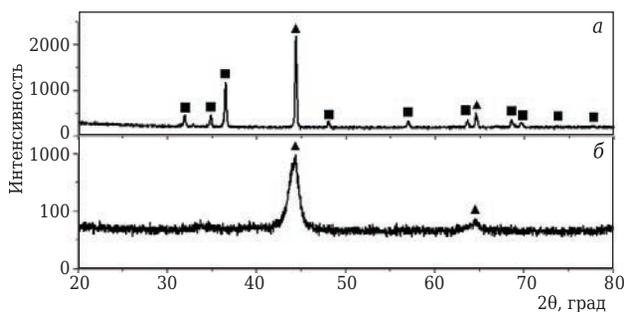


Рис. 1. Дифрактограммы смесей исходной (а) и после МА (б) порошков Zr (■) и Cr (▲)

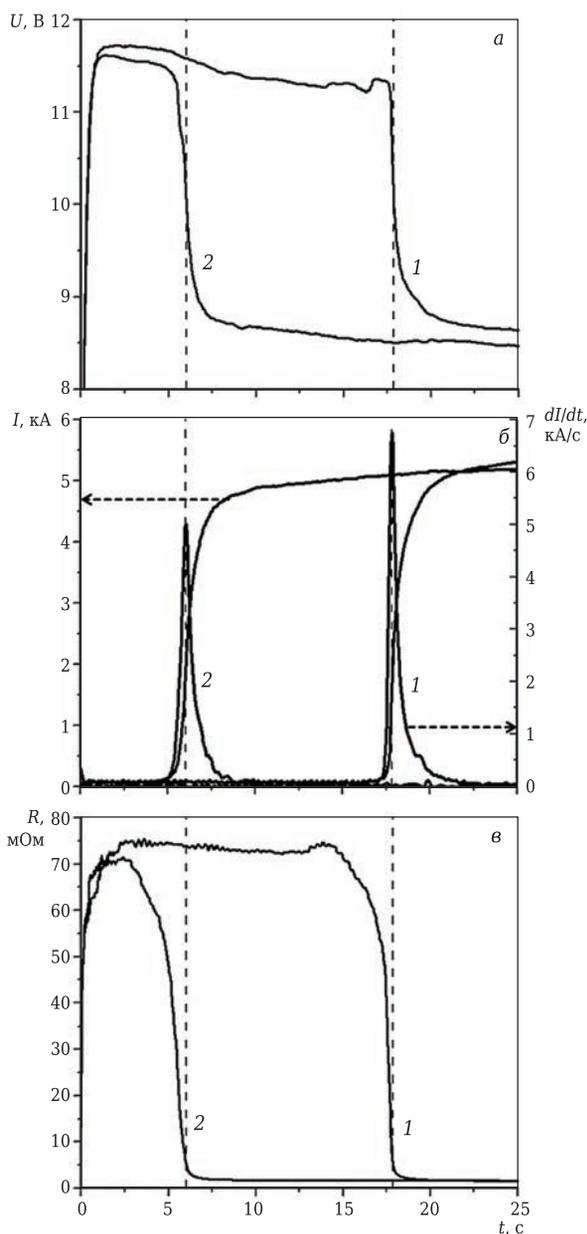


Рис. 2. Зависимости изменения электрического напряжения U (а), силы электрического тока I и скорости изменения силы электрического тока dI/dt (б), электрического сопротивления R (в) образца в ходе ЭТВ t исходной (1) и механически активированной (2) смесей

Схема реакции предусматривает образование двухфазного продукта в виде ZrB_2 и CrB , которые хорошо смачиваются, а CrB является керамической связкой [6]. Для синтеза композита с 80 мас. % керамической связки выбран следующий состав реакционной смеси, мас. %: Zr 16,17, Cr 66,23, В 17,60. При изготовлении смеси использовали порошки циркония ПЦЭ-3Р, хрома ПХ1-М и аморфного бора. Размер частиц Zr и Cr менее 25 мкм, а В не более 0,2 мкм.

Приготовление реакционной смеси проводили в две стадии. На первой стадии проводили МА порошков циркония и хрома, взятых в мас. соотношении 1/4, в течение одного часа в мельнице АГО-2. Масса смеси 20 г, соотношение масс мелющих шаров к массе смеси 20/1. Порошок В в смесь не вводили, чтобы исключить его взаимодействие с Zr [7, 8].

На дифрактограмме смеси после МА отсутствуют пики, соответствующие фазе Zr, и наблюдаются более широкие пики фазы Cr (рис. 1). Это указывает на то, что Zr перешел в аморфное состояние, а Cr частично сохранил кристаллическую структуру, так как имеет более высокую механическую прочность.

На второй стадии к активированному порошку Zr и Cr добавляли аморфный В и смешивали в агатовой ступке до получения однородной массы. Из реакционной смеси прессовали образцы цилиндрической формы (массой 10 г и диаметром 20 мм) под давлением 110 МПа до относительной плотности 0,5. Образцы помещали в реакционную пресс-форму, сжимали под давлением 96 МПа и нагревали прямым пропуском электрического тока.

Фазовый состав композитов изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (монохроматическое $K\alpha$ -излучение), компьютерной программы Crystallographica Search Match и базы дифракционных данных Power Diffraction File (2011). Микроструктурные исследования композитов проводили методом растровой электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultra Plus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости изменения электрических параметров в ходе ЭТВ реакционной смеси, полученные под давлением 96 МПа при электрическом напряжении 11,5 В. ЭТВ включает стадии предвзрывного нагрева, теплового взрыва и постпроцессы. На стадии предвзрывного нагрева электрические параметры практически не меняются, а электрический ток не превышает 0,1 кА. При воспламенении наблюдается резкое изменение электрических параметров: электрический ток увеличивается от 0,1 до 5 кА, а электрическое сопротивление уменьшается от 70 до 2 мОм. Это связано с увеличением площади



Рис. 3. Фотографии исходного образца (1), продукта ЭТВ (2) и шлифованных образцов (3)

контактной поверхности между частицами образовавшегося продукта. После теплового взрыва электрический ток продолжает увеличиваться, что связано с увеличением плотности композита в ходе горячего прессования [9–13].

При равных электрических напряжениях время предвзрывного нагрева активированной смеси в три раза меньше по сравнению со временем предвзрывного нагрева исходной смеси. Это указывает на то, что МА увеличивает реакционную способность смеси. Плотность полученных керамических композитов составила от 5 до 5,5 г/см³, или 0,85–0,90 от теоретической плотности (рис. 3).

Керамические композиты содержат фазы диборида циркония (ZrB₂) и моноборида хрома (CrB). В ходе реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения ZrB₂ и CrB (рис. 4).

Композит содержит частицы ZrB₂ и керамическую связку CrB (рис. 5). Размер зерен в композите, полученном без МА, составляет 2 мкм. После МА в образце сформировались зерна ZrB₂ иглообразной формы длиной до 50 мкм. Хорошее смачивание боридов между собой обеспечило плотный контакт между керамической связкой CrB и дисперсной фазой ZrB₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние МА гетерогенной смеси порошков Zr и Cr на формирование микроструктуры керамических композитов ZrB₂–CrB, полученных методом ЭТВ под давлением. Показано, что МА смеси приводит к формированию мелкодисперсного композита с более однородной микрострук-

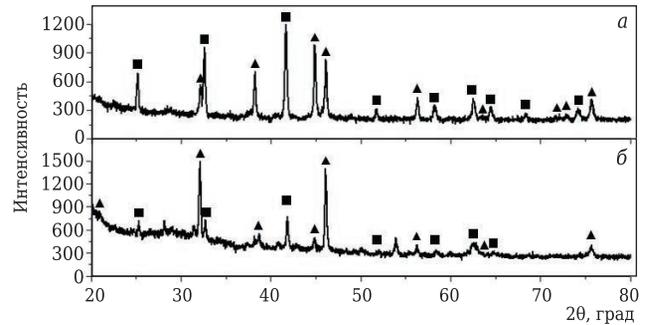


Рис. 4. Дифрактограммы композитов ZrB₂–80CrB, полученных без МА (а) и с МА (б): ■ — ZrB₂; ▲ — CrB

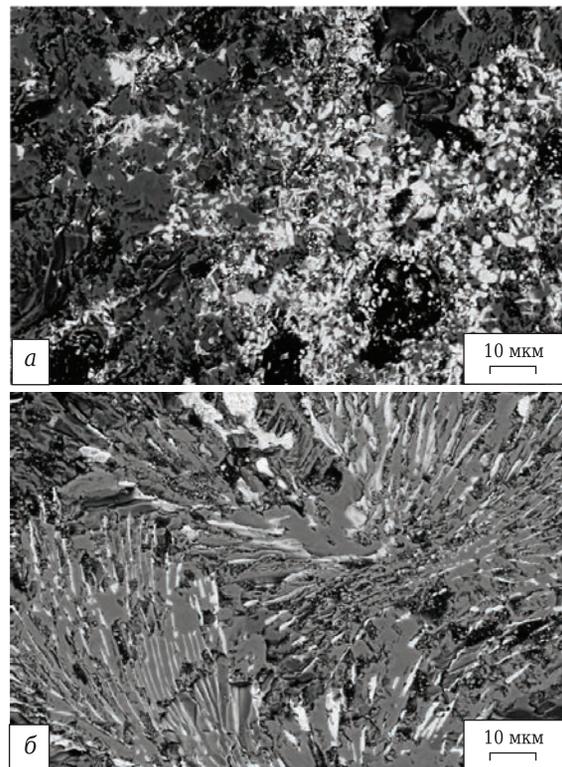


Рис. 5. Микроструктуры композитов ZrB₂–80CrB, полученных при $P = 96$ МПа и $U = 11,5$ В, без МА (а) и с МА (б): светлое — ZrB₂; темное — CrB

турой и зернами иглообразной формы. Экспериментально изучены закономерности ЭТВ смеси порошков Zr, Cr и В. Установлено, что МА смеси уменьшает время предвзрывного нагрева в три раза по сравнению со временем предвзрывного нагрева неактивированной смеси.

Изучен фазовый состав продуктов ЭТВ смеси порошков Zr, Cr и В. Показано, что в ходе экзотермической реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения ZrB₂ и CrB.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-58-04081 Бел_мол_а) и использовании оборудования распределенного центра коллективного пользования (РЦКП) ИСМАН.

Библиографический список

1. **Мержанов, А. Г.** Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. — Черноголовка: Изд. ИС-МАН, 1998. — 512 с.
2. **Мержанов, А. Г.** Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. — М. : Торус Пресс, 2007. — 336 с.
3. **Brunelli, K.** Electrochemical behaviour of Cu-Zr and Cu-Ti glassy alloys / K. Brunelli, M. Dabala, R. Frattini [et al.] // J. Alloys Compd. — 2001. — Vol. 317. — P. 595–602.
4. **Shkodich, N. F.** Formation of amorphous structures and their crystallization in the Cu-Ti system by high-energy ball milling / N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko [et al.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2018. — Vol. 59, № 5. — P. 543–549.
5. **Щербаков, А. В.** Синтез композита TiB₂-30CrB методом электротеплового взрыва под давлением / А. В. Щербаков, В. Ю. Баринов, А. С. Шукин [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2017. — № 11-2. — С. 344–349.
6. **Han, L.** Hardness, elastic, and electronic properties of chromium monoboride / L. Han, S. Wang, J. Zhu [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2015. — Vol. 106, № 22. — P. 221902.
7. **Tsuchida, T.** Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB₂ in air from Zr/B/C powder mixtures / T. Tsuchida, S. Yamamoto // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 45–51.
8. **Chamberlain, A. L.** Reactive hot pressing of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 16. — P. 3401–3408.
9. **Chamberlain, A. L.** Pressureless sintering of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 2. — P. 450–456.
10. **Fahrenholtz, W. G.** Refractory diborides of zirconium and hafnium / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmay [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 5. — С. 1347–1364.
11. **Guo, S. Q.** Spark plasma sintering of zirconium diborides / S. Q. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 9. — С. 2848–2855.
12. **Chamberlain, A. L.** Reactive hot pressing of zirconium diboride / A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 16. — P. 3401–3408.
13. **Silvestroni, L.** Densification of ZrB₂-TaSi₂ and HfB₂-TaSi₂ ultra-high-temperature ceramic composites / L. Silvestroni, D. Sciti // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 6. — P. 1920–1930. ■

Получено 21.01.19

© А. В. Щербаков, В. А. Щербаков, В. Ю. Баринов, С. Г. Вадченко, А. В. Лунде, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

62nd International Colloquium on Refractories 2019 62-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2019

25–26 сентября 2019 г.

г. Аахен, Германия



Темы

- ▶ Сырьевые материалы
- ▶ Технологические процессы
- ▶ Логистика сервисного обслуживания футеровки
- ▶ Защита окружающей среды
- ▶ Ответственность за качество продукции
- ▶ Отраслевая программа и деятельность в области научных исследований и разработок
- ▶ Законодательство



ecref.eu

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

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

УДК 666.3:536.49]:621.914.22

ПРОЕКТИРОВАНИЕ КОНЦЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ФРЕЗ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ИХ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ. ВЫБОР КЕРАМИКИ. Часть 2*

Изучена неоднородность напряжений на границах основных структурных элементов Al_2O_3 -керамики в условиях нестационарной термоупругости, имеющих особое значение для создания рекомендаций по выбору керамики для концевых керамических фрез.

Ключевые слова: концевая керамическая фреза, Al_2O_3 -керамика, нестационарная термоупругость, напряженно-деформированное состояние (НДС).

ВВЕДЕНИЕ

В части 1 статьи [1] предложено выбирать керамику для изготовления концевых керамических фрез с учетом их напряженно-деформированного состояния (НДС) при резании. На основе результатов моделирования НДС лезвия фрез из Al_2O_3 - и Si_3N_4 -керамики при сделанном допущении об ее однородности выявлена взаимосвязь свойств этих тугоплавких соединений с температурой и напряжениями в условиях нестационарной термоупругости. Однако эти зависимости не позволили сделать однозначный вывод об оптимальной керамике для изготовления фрез. Для обоснованного выбора керамики необходимо оценить неоднородность напряжений в поверхностном слое керамического лезвия в условиях действия циклической тепловой нагрузки [2–4].

Цель работы — исследование неоднородности напряжений, формирующихся на границах основных структурных элементов Al_2O_3 -керамики при нагреве.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследовали структурную неоднородность напряжений в поверхностном слое лезвия фрезы

из оксидно-карбидной керамики в условиях нестационарной термоупругости. Считали, что в неоднородной керамике зерна Al_2O_3 и TiC окружены зернами Al_2O_3 , которые формируют матрицу; маловероятный вариант окружения зерен Al_2O_3 зернами TiC не рассматривали. Полагали также, что на поверхности лезвия керамической фрезы имеются «налипания» обрабатываемого материала — никелевого сплава ЭП741Н-П. Другие допущения приведены в статье [1].

С учетом сделанных допущений исследовали керамику двух систем: система № 1 — Al_2O_3 -MgO- Al_2O_3 -ЭП741Н-П (зерно и матрица выполнены из Al_2O_3 , межзеренная фаза — из MgO, слой на поверхности керамики — из сплава ЭП741Н-П); система № 2 — TiC-MgO- Al_2O_3 -ЭП741Н-П (зерно — из TiC, межзеренная фаза — из MgO, матрица — из Al_2O_3 , слой на поверхности керамики — из сплава ЭП741Н-П). Ссылки на справочники и монографии, из которых позаимствованы значения свойства этих материалов, приведены в публикации [5].

В численных экспериментах использовали расчетную схему (рис. 1, а) и автоматизированную систему термочисленных расчетов RKS-ST v.1.0 [6]. Расчеты выполняли для зерна диаметром 10 мкм, что соответствовало значению радиуса лезвия фрезы $r = 5$ мкм. Зерно заделано в матрицу через межзеренную фазу толщиной $\delta_f = 1$ мкм. На поверхности керамики имеется слой сплава ЭП741Н-П толщиной $h_{ом} = 0,1$ мкм. Керамическое лезвие нагружали сосредоточенной силой $F = 0,02$ Н, $\beta = 45^\circ$, распределенной силовой нагрузкой $P = 5 \cdot 10^8$ Па и тепловым потоком $Q = 9 \cdot 10^8$ Вт/м². При этом с поверхностей керамической пластины, свобод-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 10 за 2018 г.



В. В. Кузин
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

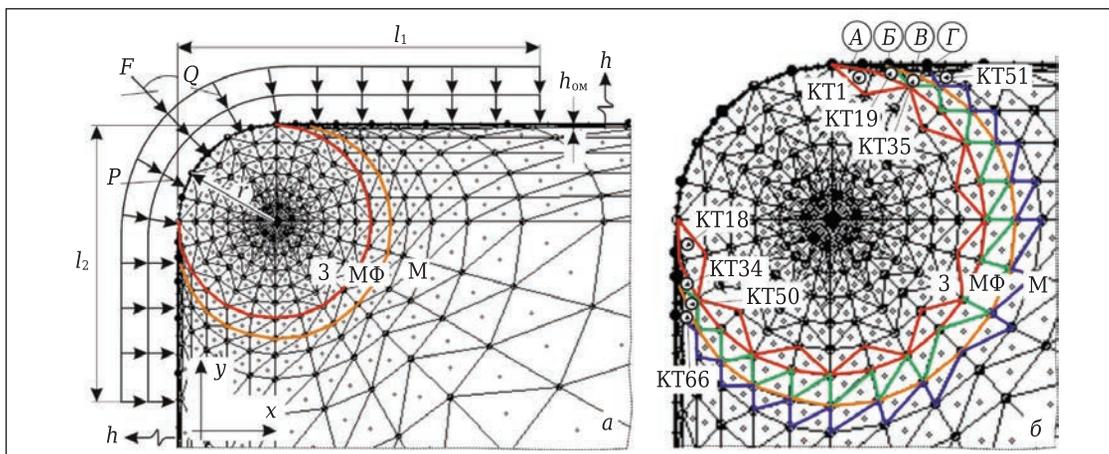


Рис. 1. Расчетная схема (а) и расположение КТ на выделенных поверхностях лезвия фрезы (б)

ных от теплового потока, осуществляли теплоотвод в окружающую среду с коэффициентом $h = 10^5 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{град)}$.

Для количественной оценки температур T и интенсивности напряжений σ_i использовали метод контрольных точек (КТ) [7]. Выделенные КТ (рис. 1, б) располагались в поверхности зерна, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность А), в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к зерну (поверхность Б), в поверхности межзеренной фазы, примыкающей к матрице (поверхность В), и в поверхности матрицы, примыкающей к межзеренной фазе (поверхность Г). В поверхности А выделены КТ1–КТ18, в поверхности Б — КТ19–КТ34, в поверхности В — КТ35–КТ50 и в поверхности Г — КТ51–КТ66.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние времени нагрева τ на T в КТ1 поверхности А при нагреве лезвия из керамики систем № 1 и 2 показано на рис. 2, а. Видно, что кривые имеют простую форму и состоят из двух характеристических участков. На первом харак-

теристическом участке (этап нестационарной термоупругости) происходит резкое повышение температуры до T_1 за $\tau = 0,04$ с. Установлено, что значения T_1 для всех КТ керамики системы № 1 выше, чем системы № 2. Например, значение T_1^1 в КТ1 керамики системы № 1 составляет $1432 \text{ }^\circ\text{C}$, а T_1^2 в КТ1 керамики системы № 2 — $916 \text{ }^\circ\text{C}$. Через $\tau = 0,04$ с от начала нагрева температура во всех КТ керамики систем № 1 и 2 стабилизируется и далее не изменяется; системы входят в этап стационарной термоупругости. При охлаждении керамического лезвия происходит обратный процесс.

В качестве примера на рис. 2, б показано стационарное температурное поле, сформировавшееся в лезвии из керамики системы № 1 на этапе стационарной термоупругости. Видно, что изотермы, фиксирующие температуры 203, 406, 609, 812, 1015, 1218 и 1421 K , имеют вид вытянутых концентрических окружностей. Анализ этого температурного поля позволяет сделать вывод о крайне высоком температурном градиенте, что характеризует появление напряжений, имеющих тепловую природу. Это положение

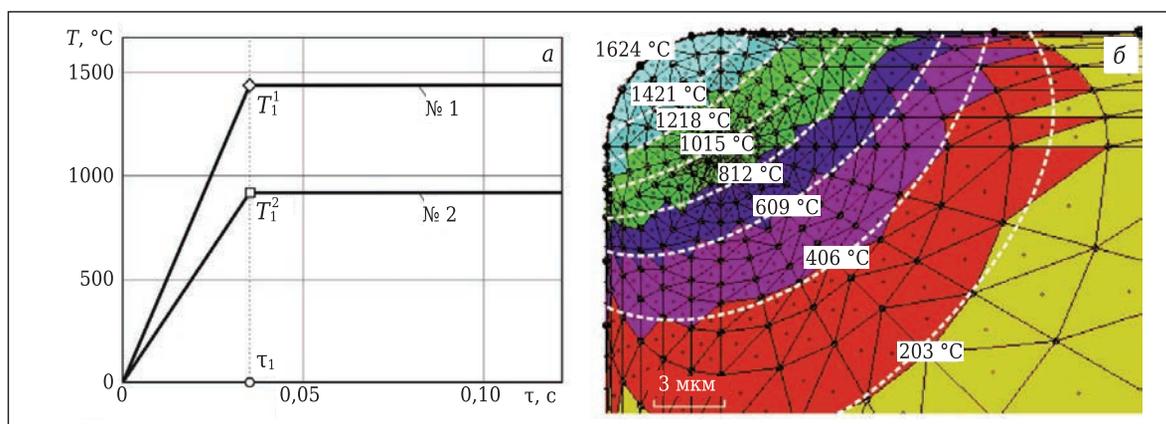


Рис. 2. Характер изменения T в КТ1 поверхности А керамики систем № 1 и 2 при нагреве (а) и температурное поле в лезвии из керамики системы № 1 на этапе стационарной термоупругости (б)

подтверждается выводами, представленными в публикации [8].

Характер изменения T в поверхностях A и Γ керамики систем № 1 и 2 при ее выходе на стационарный режим показан на рис. 3. В заштрихованной области расположены кривые, определяющие характер изменения T в поверхностях B и B . Сопоставление температур в поверхностном слое керамики систем № 1 и 2 выявило их значительную разницу. Это означает, что в случае соседнего расположения зерен Al_2O_3 и TiC , окруженных зернами Al_2O_3 , формирующие матрицу, эти области при нагреве будут существенно влиять на формирование общего теплового поля.

Под действием сформировавшегося теплового состояния лезвий из керамики систем № 1 и 2 во время нагрева происходит упругая деформация керамического лезвия в виде «выпучивания». Степень упругой деформации определяется временем от начала нагрева, причем увеличение времени нагрева приводит к сложному изменению перемещения КТ в горизонтальном и вертикальном направлениях. Это связано с тем, что до начала нагрева под действующей силовой нагрузкой ($F = 0,0001$ Н, $\beta = 45^\circ$, $P = 5 \cdot 10^8$ Па) происходит упругая деформация керамического лезвия в виде вдавливания. Наибольшей деформации подвергается центральный участок на поверхности зерна и, соответственно, керамического лезвия.

На рис. 4 показан характер изменения σ_i в разных поверхностях керамики систем № 1 и 2 до нагрева (действует только силовая нагрузка) и после нагрева (действует комбинированная нагрузка).

Установлено, что характер изменения σ_i в поверхности A керамики систем № 1 и 2 до нагрева имеет практически одинаковый вид (см. рис. 4, $a, б$), а после нагрева форма кривых существенно различается (зафиксировано только в КТ3, КТ4, КТ15 и КТ16). Причем значения σ_i

для керамики системы № 1 до и после нагрева несколько выше, чем для керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 469 до 876 МПа при $\sigma_{cp} = 659,7$ МПа, а после нагрева — от 400 до 918 МПа при $\sigma_{cp} = 634,4$ МПа (рис. 4, a); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 489 до 902 МПа при $\sigma_{cp} = 676,2$ МПа, а после нагрева — от 436 до 859 МПа при $\sigma_{cp} = 632,4$ МПа (см. рис. 4, $б$).

Характер изменения σ_i в поверхности B керамики систем № 1 и 2 до нагрева имеет практически одинаковый вид (см. рис. 4, $в, г$), а после нагрева форма кривых существенно различается. Причем значения σ_i для керамики системы № 1 до нагрева выше, а после нагрева ниже, чем для керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 451 до 827 МПа при $\sigma_{cp} = 594,8$ МПа, а после нагрева — от 427 до 796 МПа при $\sigma_{cp} = 676,4$ МПа (см. рис. 4, $в$); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 446 до 747 МПа при $\sigma_{cp} = 564,9$ МПа, а после нагрева — от 749 до 1215 МПа при $\sigma_{cp} = 904,5$ МПа (см. рис. 4, $г$).

Характер изменения σ_i в поверхности B керамики систем № 1 и 2 до и после нагрева имеет практически одинаковый вид (см. рис. 4, $д, е$). Значения σ_i для керамики системы № 1 до нагрева несколько выше, а после нагрева несколько ниже, чем для керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они изменяются от 406 до 817 МПа при $\sigma_{cp} = 568,1$ МПа, а после нагрева — от 542 до 1213 МПа при $\sigma_{cp} = 735,1$ МПа (см. рис. 4, $д$); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 401 до 773 МПа при $\sigma_{cp} = 557,6$ МПа, а после нагрева — от 635 до 1183 МПа при $\sigma_{cp} = 850,9$ МПа (см. рис. 4, $е$).

Характер изменения σ_i в поверхности Γ керамики систем № 1 и 2 до и после нагрева имеет практически одинаковый вид. Значения σ_i в этой поверхности керамики системы № 1 до и после нагрева выше, чем у керамики системы № 2: до нагрева керамики системы № 1 они

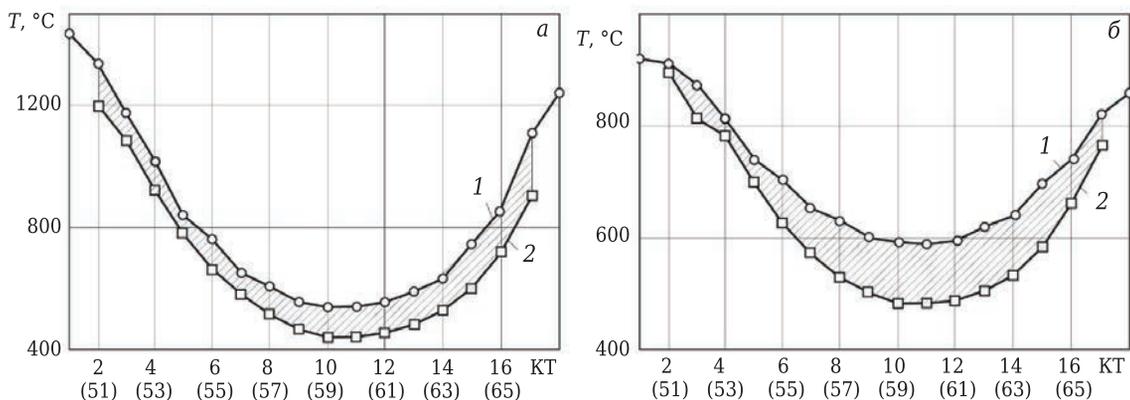


Рис. 3. Характер изменения T в поверхностях A (1) и Γ (2) керамики систем № 1 (а) и № 2 (б) после нагрева

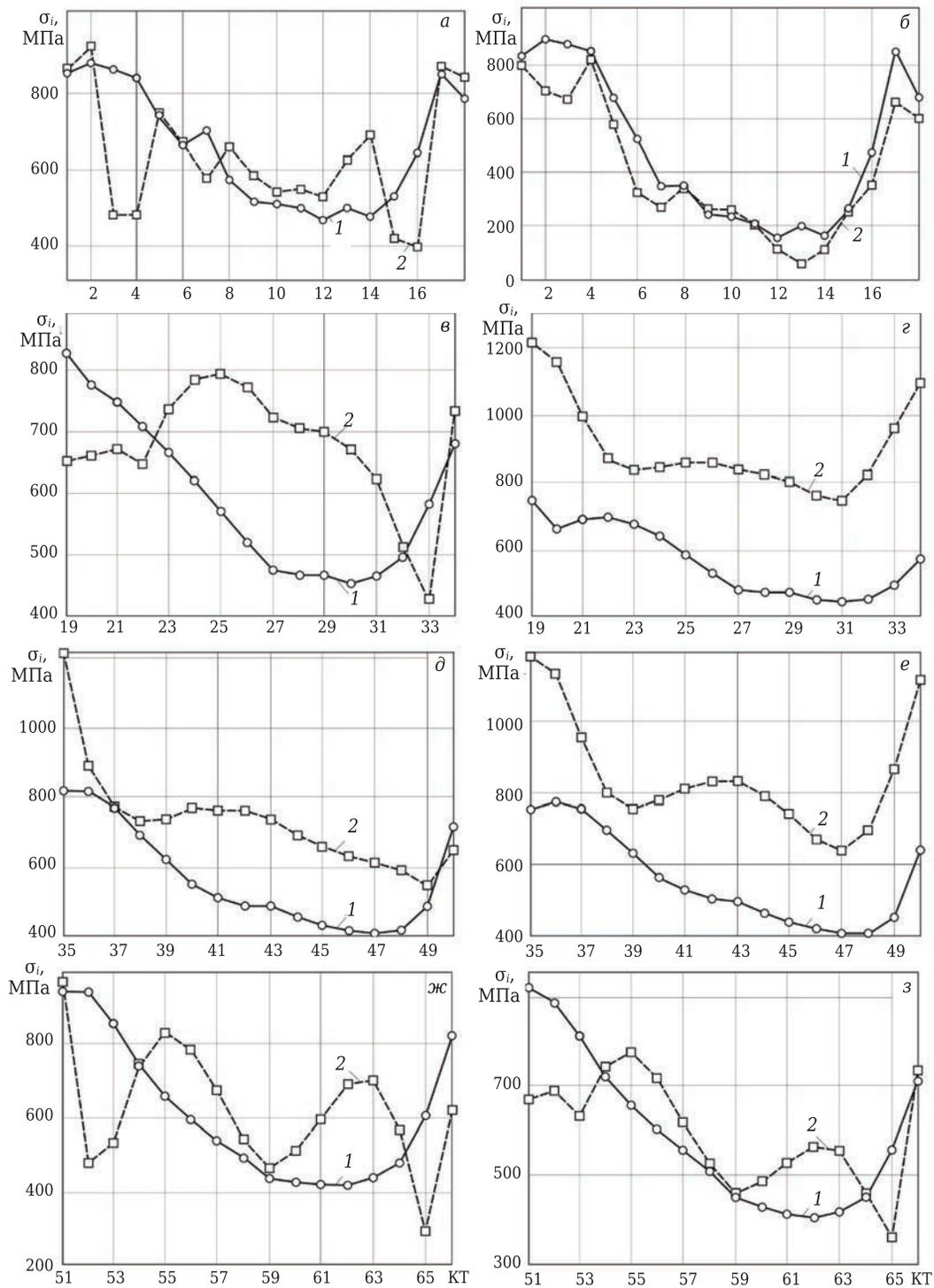


Рис. 4. Характер изменения σ_i в поверхностях А (а, б), Б (в, г), В (д, е) и Г (ж, з) керамики систем № 1 (а, в, д, ж) и № 2 (б, г, е, з) до (1) и после нагрева (2)

изменяются от 418 до 947 МПа при $\sigma_{ср} = 614,2$ МПа, а после нагрева — от 290 до 980 МПа при $\sigma_{ср} = 626,4$ МПа (см. рис. 4, ж); до нагрева керамики системы № 2 они изменяются от 405 до 924 МПа при $\sigma_{ср} = 593,3$ МПа, а после нагрева — от 356 до 777 МПа при $\sigma_{ср} = 594,8$ МПа (см. рис. 4, з).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов численных экспериментов показал, что керамика на основе оксида алюминия систем № 1 ($Al_2O_3-MgO-Al_2O_3-ЭП741Н-П$) и № 2 ($TiC-MgO-Al_2O_3-ЭП741Н-П$) выходит на стационарный тепловой режим за время $\tau = 0,04$ с. Установлено, что высокие темпера-

туры, формирующиеся в поверхностном слое Al_2O_3 -керамики, приводят к образованию высоких температурных градиентов. Характер изменения σ_i в поверхностях А и Б керамики систем № 1 и 2 до нагрева имеет практически одинаковый вид, а после нагрева форма кривых существенно различается. Характер изменения σ_i в поверхностях В и Г керамики систем № 1 и 2 до и после нагрева имеет практически одинаковый вид.

Для обоснованного выбора марки керамики для изготовления монокристаллических

фрез необходимо провести аналогичное исследование температур и неоднородности напряжений, формирующейся на границах основных структурных элементов Si_3N_4 -керамики в условиях нестационарной термоупругости. Результаты этого исследования будут представлены в следующей статье.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00599).

Библиографический список

1. Кузин, В. В. Проектирование концевых керамических фрез для инновационных технологических процессов с учетом их напряженно-деформированного состояния. Выбор керамики. Часть 1 / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2018. — № 10. — С. 68–73.
2. Верещака, А. С. Исследование теплового состояния режущих инструментов с помощью термоиндикаторных веществ / А. С. Верещака, В. М. Провоторов, В. В. Кузин [и др.] // Вестник машиностроения. — 1986. — № 1. — С. 45–49.
3. Кузин, В. В. Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Трение и износ. — 2014. — № 6. — С. 728–734.
Kuzin, V. V. The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools: part 1. Macrolevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova // Journal of Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, № 6. — P. 505–510.
4. Кузин, В. В. Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.
Kuzin, V. V. Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2: Microlevel / V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. Yu. Fedorov // Journal of Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.
5. Кузин, В. В. Инструменты с керамическими режущими пластинами / В. В. Кузин. — М.: Янус-К, 2006. — 160 с.

6. Григорьев, С. Н. Автоматизированная система термочувствительных расчетов керамических режущих пластин / С. Н. Григорьев, В. И. Мяченко, В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2011. — № 11. — С. 26–31.
Grigoriev, S. N. Automated thermal-strength calculations of ceramic cutting plates / S. N. Grigoriev, V. I. Myachenkov, V. V. Kuzin // Russian Engineering Research. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1060–1066.
7. Kuzin, V. Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35.
8. Григорьев, С. Н. Влияние тепловых нагрузок на напряженно-деформированное состояние режущих пластин из керамики на основе оксида алюминия / С. Н. Григорьев, В. В. Кузин, А. Д. Батако [и др.] // Вестник машиностроения. — 2012. — № 5. — С. 68–71.
Grigoriev, S. N. Influence of thermal loads on the stress-strain state of aluminum-oxide ceramic cutting plates / S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin, M. A. D. Batako [et al.] // Russian Engineering Research. — 2012. — Vol. 32, № 5. — P. 473–477. ■

Получено 28.03.19
© В. В. Кузин,
С. Н. Григорьев, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ALUMINIUM

TWO THOUSAND

11-й МИРОВОЙ КОНГРЕСС «АЛЮМИНИЙ ДВЕ ТЫСЯЧИ»

9–13 апреля 2019 г.



9–13 APRIL 2019

www.aluminium2000.com

К. т. н. **А. Б. Гольцов**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (✉), д. т. н. **О. А. Аверкова**,
В. А. Ткаченко

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

УДК 533.6:628.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЫЛЕВОЗДУШНОГО ТЕЧЕНИЯ ВБЛИЗИ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЦИЛИНДРА-ОТСОСА

Исследован пылевоздушный поток вблизи вертикально расположенного вращающегося цилиндра с отсосом, расположенным на боковой поверхности. Разработана компьютерная модель данного отсоса, выявлено влияние дисков, установленных на цилиндрической поверхности, на всасываемый воздушный поток и на захват частиц пыли в отсос, а также конструктивно-режимные параметры работы предлагаемого дискового цилиндрического отсоса (ДЦО), способствующие снижению пылеуноса. Установлено влияние на пылеунос размера и количества дисков, расхода аспирируемого воздуха. Данная конструкция вращающегося дискового цилиндра-отсоса может быть использована в аспирационных укрытиях с функцией пылеосадительной камеры.

Ключевые слова: местная вытяжная вентиляция, вращающийся дисковый цилиндрический отсос (ДЦО), аспирационное укрытие.

ВВЕДЕНИЕ

Борьба с пылевыделением при различных технологических процессах является важной задачей, позволяющей решать проблемы снижения негативного воздействия пыли на здоровье человека, природные экосистемы и эксплуатационные характеристики оборудования, так как большое количество предприятий, построенных во второй половине 20-го века, имеют несовершенные технологические процессы переработки минерального сырья. В настоящее время ведется активная работа по совершенствованию технологических процессов и систем вентиляции [1–4], применяются передовые методы и технологии моделирования [5–9] и проектирования, позволяющие значительно ускорить и сократить процесс разработки более совершенных средств и способов борьбы с пылевыделением.

Самым эффективным и экономически целесообразным способом борьбы с пылевыделением является совершенствование технологии переработки сыпучих материалов. Связующим элементом между технологическим процессом и системами обеспыливающей вентиляции является аспирационное укрытие, модерниза-

ция которого позволит значительно сократить энергозатраты при обеспыливании. Одним из направлений повышения эффективности аспирационных укрытий является использование свойств закрученных воздушных потоков. Ранее было отмечено снижение пылеуноса при использовании вращающегося цилиндра-отсоса за счет создания закрученного потока [10–12]. Использование дисков увеличивает площадь контакта вращающейся твердой поверхности цилиндра-отсоса с воздушной массой, что позволяет увеличить скорость закрутки воздушного потока при меньшем числе оборотов.

Цель данной работы — повышение эффективности аспирационного укрытия с использованием вертикально закрученного воздушного потока при помощи дискового цилиндрического отсоса (ДЦО). Основные задачи исследования: разработка компьютерной модели ДЦО, проведение вычислительных экспериментов для выбора рациональных конструктивно-режимных параметров работы ДЦО в корпусе укрытия, а также выявление основных факторов и закономерностей, оказывающих влияние на пылеунос.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Построение расчетной области, модели и вычислительный эксперимент проводили в программном комплексе Solid Works Flowsimulation. В математической модели заложены уравнения неразрывности, движения и энергии, уравнения для турбулентной энергии и диссипации турбу-



К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

лентности (k - ϵ -модель турбулентности, интенсивность 0,1 % и масштаб турбулентности 0,002 м). Уравнения решают на неструктурированных адаптированных к телу прямоугольных сетках. В эксперименте проведено моделирование движения пылевых частиц кварца плотностью 2600 кг/м³ и диаметром от 1 мкм до 100 мкм. Для выполнения вычислительного эксперимента в среде Solid Works была построена пространственная твердотельная модель ДЦО и задана расчетная область моделирования двухфазных течений. В ходе расчетов решали внешнюю газодинамическую задачу движения пылевоздушного потока в области вращающегося ДЦО с частотой 50 рад/с.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются в ранее опубликованных работах [10, 11, 13–15], в которых были приведены сопоставления с теоретическими, лабораторными и натурными экспериментами. Наблюдалась удовлетворительная качественная и количественная корреляция с абсолютным большинством достоверных и экспериментальных данных. В ходе эксперимента основной целью являлось получение качественной картины влияния вращающегося дискового цилиндра-отсоса на пылеунос.

При обработке экспериментальных данных построена функция желательности, использование которой позволяет оптимизировать различные технологические процессы. Функция строится на основании точек желательности (важная — оптимальная, средней важности и наименее желательная), двух параметров кривизны и от подогнанной функции зависимости между откликом и независимыми переменными. Построение профилей желательности включает задание функции желательности для количества уносимых частиц пыли приписыванием предсказанным значениям меток от 0 (очень нежелательно — максимальный пылеунос) до 1 (очень желательно — минимальный пылеунос). Индивидуальные значения желательности для предсказанных значений количества уносимых частиц пыли далее объединяют с помощью вычисления их геометрических средних. Исследование профилей желательности может показать, какие уровни предикторных переменных дают наиболее желаемые отклики зависимых переменных. Полученные результаты послужат основой для дальнейших экспериментов, позволят выявить факторы, влияющие на пылеунос, и разработать рекомендации, прототипы, планы экспериментов для реализации конструкции ДЦО в аспирационных укрытиях и пылеулавливающем оборудовании.

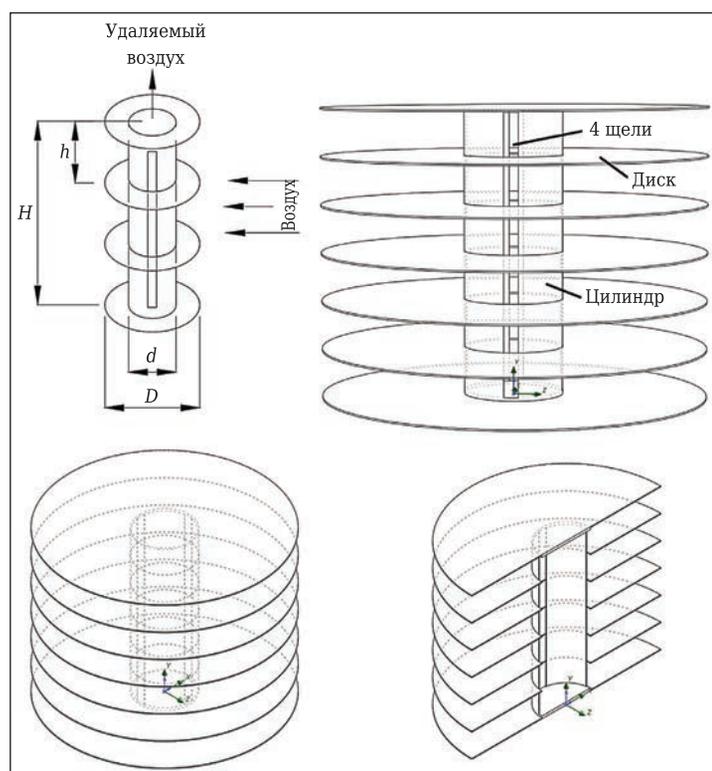


Рис. 1. Общий вид ДЦО

В ходе исследования была разработана модель ДЦО. В качестве граничных условий вычислительных экспериментов принимали непроницаемые стенки и объем удаляемого воздуха (скорость выхода). Разработанная модель представляет собой вращающийся с частотой 50 рад/с ДЦО с различным соотношением диаметров дисков d/D , количество дисков (или междисковый шаг) h/H и скорость v воздуха, удаляемого из цилиндра. Данный ДЦО располагается в свободном воздушном пространстве модели (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам экспериментов анализировали функции отклика: количество частиц, выносимых в аспирационную сеть, и дисперсный состав частиц пыли. Общее количество частиц, поступающих в расчетную область из горизонтальной плоскости, расположенной над ДЦО, составляет 1300 шт. — по 100 частиц каждой исследуемой фракции (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 2,5 и 1 мкм). Частицы пыли распределены равномерно по горизонтальной плоскости, расположенной над цилиндром. В качестве плана эксперимента принят центральный композиционный, использование которого позволяет сократить количество опытов.

В ходе экспериментов строили траектории движения пылевых частиц. На рис. 2 показаны траектории движения пылевых частиц диаме-

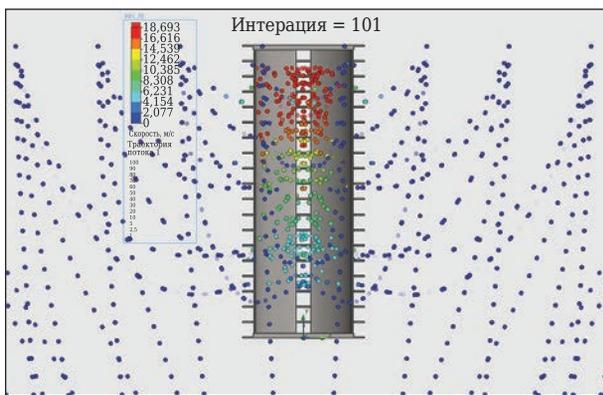


Рис. 2. Траектории движения пылевых частиц диаметром 70 мкм при $d/D = 0,8$, $h/H = 0,05$ (20 дисков), $v = 30$ м/с

тром 70 мкм, в данном опыте этот диаметр является медианным, половина частиц уносится с удаляемым воздухом. На основе полученных значений количества уносимых частиц N были построены профили (рис. 3) для предсказанных значений конструктивно-режимных параметров d/D , h/H , v . Функция желательности строилась на основе величины N . Для наглядного представления выбора оптимальных параметров построены поверхностные контуры функции желательности (рис. 4) и поверхностные контуры N от h/H и d/D (рис. 5). Полученная математическая регрессионная модель значения отклика величины N позволяет найти оптимальные значения исследуемых факторов ($d/D = 0,25$, $h/H = 0,15$, $v = 11,3$ м/с, см. рис. 3, 4).

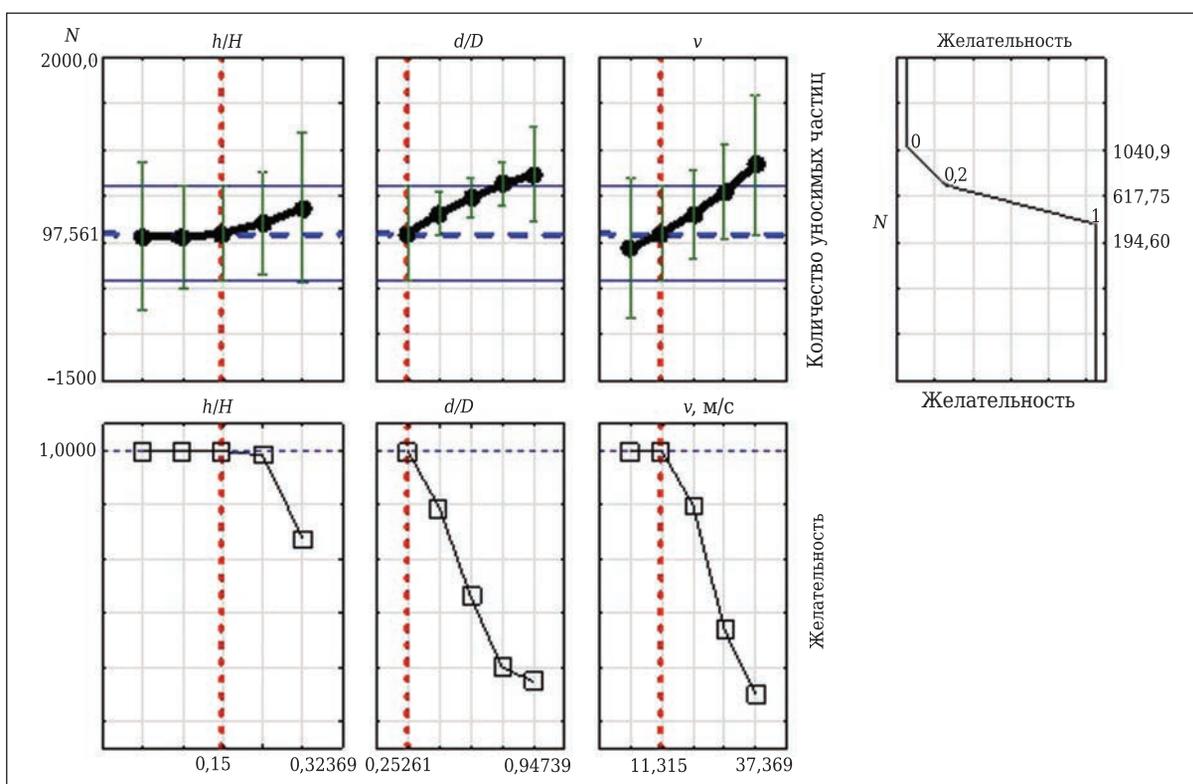


Рис. 3. Профили для предсказанных значений конструктивно-режимных параметров d/D , h/H , v и количества уносимых частиц N

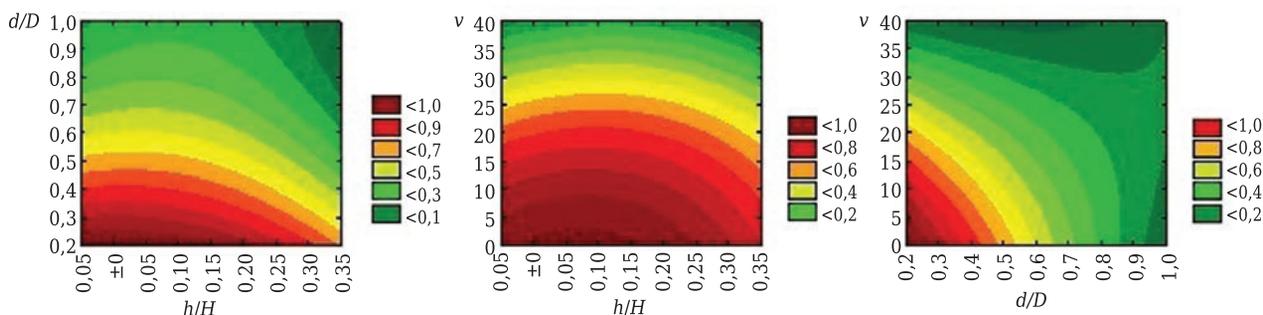


Рис. 4. Поверхностные контуры функции желательности

Установлено, что увеличение количества дисков в конструкции ДЦО приводит к снижению N . В то же время динамика убывания N незначительна. Наибольший эффект снижения N проявляется при уменьшении объема удаляемого воздуха. Это в первую очередь связано со снижением скорости удаляемого воздуха и увеличением скорости закручивания потока. Одной из основных целей является возможность создания ДЦО, вращающегося с незначительной скоростью и при этом эффективно раскручивающего поток воздуха, что положительно скажется на предотвращении уноса пылевых частиц в удаляемый воздух.

Снижение соотношения d/D приводит к увеличению скорости закрутки воздушного потока и снижению концентрации уносимых частиц. Наименьшее значение уносимых частиц (215 шт., 16,5 %) было получено при $d/D = 200/500$ мм = 0,4, $h/H = 0,05$ (20 дисков), $v = 10$ м/с. Наибольшее значение уносимых частиц (899 шт. 69,2 %) при $d/D = 200/250$ мм = 0,8, $h/H = 0,25$ (4 диска), $v = 30$ м/с. Медианный диаметр уносимых частиц в первом случае равен 10 мкм, а во втором 70 мкм. Его значения всегда коррелируют с N : если в разных экспериментах получали близкие значения N , то и величины медианных диаметров были либо равны, либо близки по значению.

На основе полученных оптимальных конструктивно-режимных параметров работы ДЦО была построена твердотельная модель

$$N = 25,4464 - 555,6459x + 1294,5886y + 3877,6781xx - 37,5xy - 547,084yy$$

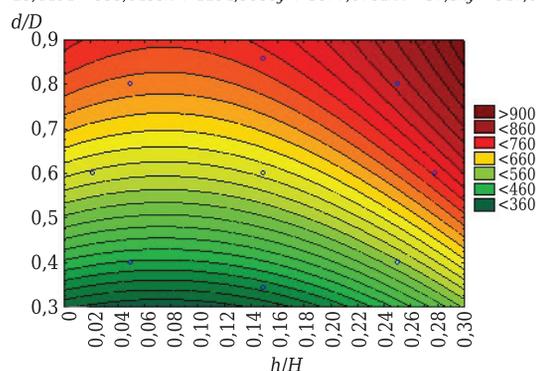


Рис. 5. Поверхностные контуры N от h/H и d/D

ДЦО и выполнен вычислительный эксперимент для проверки и сравнения полученных данных. При оптимальных конструктивно-режимных параметрах (рис. 6), полученных по функции желательности, N равно 98 шт., что достаточно хорошо согласуется с проведенным проверочным экспериментом, в котором $N = 119$ шт., а медианный диаметр уносимых частиц менее 1 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные конструктивно-режимные параметры являются оптимальными в исследуемом диапазоне с точки зрения пылеуноса пылевых частиц кварца. В ходе экспериментов не учитывали влияние на энергопотребление ДЦО. В

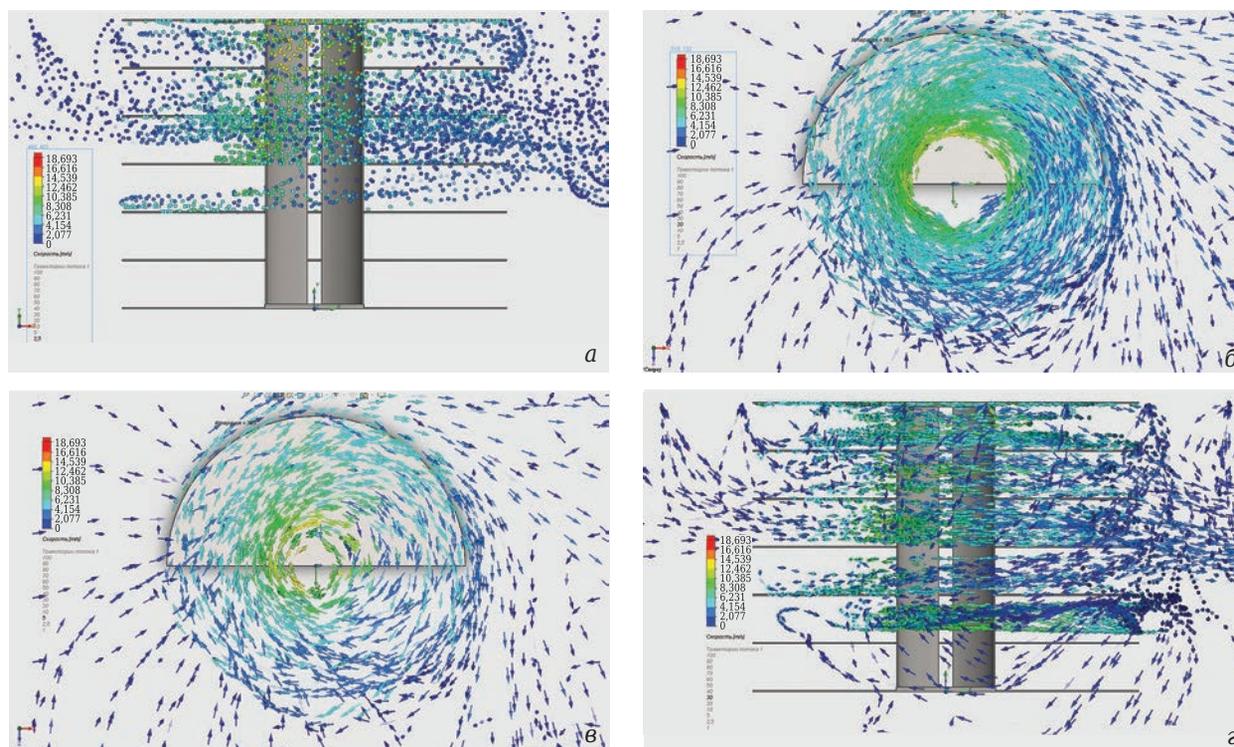


Рис. 6. Движение пылевых частиц диаметром 2,5 (а), 20 (б), 5 (в) и 30 мкм (г) при оптимальных конструктивно-режимных параметрах ($d/D = 0,25$; $h/H = 0,15$; $v = 11,3$ м/с); б, в — вид сверху

дальнейших исследованиях необходимо уточнить область применения разработанного устройства (аспирационное укрытие, пылеуловитель, открытый отсос или др.), установить влияние вращения данного устройства на формирование избыточного давления в аспириационном укрытии, провести поиск оптимальной частоты вращения и энергопотребления ДЦО. Построены компьютерные модели ДЦО (исследуемый диапазон $d/D = 0,4-0,8$, $h/H = 0,05-0,25$, $v = 10-30$ м/с), разработан план и выполнена серия вычислительных экспериментов, выявлены оптимальные конструктивно-режимные параметры работы предлагаемого ДЦО ($h/H = 0,15$, $d/D = 0,25$, $v = 11,3$ м/с), где в качестве критерия

оптимизации выбрано минимальное количество уносимых частиц. Установлено, что на пылеунос в ДЦО значительное влияние оказывают размер и количество дисков, расход аспирируемого воздуха.

Предлагаемая конструкция вращающегося ДЦО представляет значительный интерес для дальнейших исследований, применение его возможно как в качестве пылеулавливающего устройства, так и в конструкции аспириационного укрытия.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

Библиографический список

- Huang, Y.** Performance of constant exhaust ventilation for removal of transient high-temperature contaminated airflows and ventilation-performance comparison between two local exhaust hoods / *Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // Energ. and Buildings.* — 2017. — Vol. 154. — P. 207–216.
- Penot, F.** Experimental study of non-isothermal diverging swirling and non-swirling annular jets with central aspiration / *F. Penot, M. D. Pavlović // International Journal of Ventilation.* — 2010. — Vol. 8, № 4. — P. 347–357.
- Vekteris, V.** Investigation of the efficiency of the lateral exhaust hood enhanced by aeroacoustic air flow / *V. Vekteris, I. Tetsman, V. Mokshin // Process Saf. Environ. Prot.* — 2017. — Vol. 109. — P. 224–232.
- Huang, Y.** Reduced-scale experimental investigation on ventilation performance of a local exhaust hood in an industrial plant / *Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // Build. Environ.* — 2015. — Vol. 85. — P. 94–103.
- Shepherd, S.** Reducing silica and dust exposures in construction during use of powered concrete-cutting hand tools: efficacy of local exhaust ventilation on hammer drills / *S. Shepherd, S. R. Woskie, C. Holcroft [et al.] // J. Occup. Environ. Hyg.* — 2008. — Vol. 6, № 1. — P. 42–51.
- Chern, M. J.** Numerical investigation push-pull and exhaust of turbulent diffusion in fume cupboards / *M. J. Chern, W. Y. Cheng // Ann. Occup. Hyg.* — 2007. — Vol. 51, № 6. — P. 517–531.
- Lim, K.** A numerical study on the characteristics of flow field, temperature and concentration distribution according to changing the shape of separation plate of kitchen hood system / *K. Lim, C. Lee // Energ. Buildings.* — 2008. — Vol. 40. — P. 175–184.
- Beamer, B. R.** Development of evaluation procedures for local exhaust ventilation for United States postal service mail-processing equipment / *B. R. Beamer, J. L. Topmille, K. G. Crouch // J. Occup. Environ. Hyg.* — 2004. — Vol. 1, № 7. — P. 423–429.
- Spotar, S. Y.** Focusing of the flow capture for local exhaust ventilation systems / *S. Y. Spotar, A. L. Sorokin // American Journal of Applied Sciences.* — 2010. — Vol. 7, № 6. — P. 732–738.
- Cao, Z.** Study of the vortex principle for improving the efficiency of an exhaust ventilation system / *Z. Cao, Y. Wang, H. Zhu, M. Duan // Energy and Buildings.* — 2017. — Vol. 142. — P. 39–48.
- Аверкова, О. А.** Перспективы применения цилиндра-отсоса при аспирации перегрузочных узлов / *О. А. Аверкова, А. Б. Гольцов, В. А. Здесенко [и др.] // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова.* — 2017. — № 2. — С. 154–161.
- Гольцов, А. Б.** Моделирование пылевоздушных течений в аспирируемом укрытии / *А. Б. Гольцов, К. И. Логачев, О. А. Аверкова // Новые огнеупоры.* — 2016. — № 6. — С. 61–66.
- Gol'tsov, A. B.** Modeling dust and air flow within an aspirated shelter / *A. B. Gol'tsov, K. I. Logachev, O. A. Averkova // Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 325–331
- Логачёв, И. Н.** Методы снижения энергоемкости систем аспирации. Часть 4. Теоретические предпосылки создания пылелокализирующих устройств с закрученными воздушными потоками / *К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, В. Н. Азаров, В. А. Уваров // Новые огнеупоры.* — 2014. — № 8. — С. 53–58.
- Logachev, I. N.** Methods of reducing the power requirements of ventilation systems. Part 4. Theoretical prerequisites for the creation of dust localizing devices with swirling air flows / *I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova [et al.] // Refract. Ind. Ceram.* — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 365–370.
- Гольцов, А. Б.** Исследование конструкции аспириационного укрытия для применения в стесненных условиях / *А. Б. Гольцов, В. М. Киреев, А. Ю. Феоктистов // Экология промышленного производства.* — 2013. — № 1. — С. 2–5.
- Ахмедзянов, Д. А.** К вопросу об адекватности трехмерного газодинамического моделирования ГТД в современных программных комплексах / *Д. А. Ахмедзянов, А. Е. Кишалов // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета.* — 2008. — № 1. — С. 11–20.
- Семиненко, А. С.** Повышение эффективности систем вентиляции при пневмотранспортном складировании порошкообразных материалов : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.03 / *Артем Сергеевич Семиненко.* — Белгород, 2018. — 191 с. ■

Получено 28.10.18

© А. Б. Гольцов, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова, В. А. Ткаченко, 2019 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «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 Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

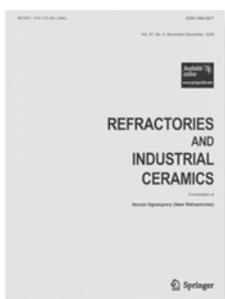
ВНИМАНИЕ!



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

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

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



Редакция

ABSTRACTS

UDC 666.76.001.8

Improving the hot-repair technology for lining a converter using GIR-RB-X developed magnesia mass of the company GIR-ENGINEERING

Sharandin K. N., Nemsadze G. G., Smirnov A. N., Jojua R. A., Ryaby D. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 3–7.

The analysis of the methods of hot repair of areas of advanced wear of the working lining of converters has been performed. A method for assessing the quality of a self-flowing magnesian fermentation mass on a rotary-type laboratory furnace has been developed. A repair mass of the brand GIR-RB-X has been developed, based on secondary raw materials, which allows to effectively restore the areas of the refractory lining of the converter, which are subject to advanced wear. Industrial tests of a self-flowing magnesian repair mass on the linings of heavy-duty converters were conducted under the conditions of PJSC DMK and PJSC «MK «Azovstal». The company GIR-ENGINEERING Ltd organized mass production of the mass of the brand GIR-RB-X in PJSC KrOZ. Ill. 6. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: converter, lining, magnesia mass, rotary kiln, adhesion.

UDC 666.762.32-484.2.017:620178.16

Optimum flame gunning processes and effective gunning mass for hot repair of non-ferrous metallurgy units

Gulyaeva A. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 8–12.

The process of torch gunning and applied gunning mass in ferrous metallurgy is investigated. The increase in the durability of the lining of non-ferrous metallurgy heat units was investigated by means of lining repair without stopping the units using the torch gunning method. A special gunning mass has been developed taking into account the specific service conditions of the lining of these units. It has been established that in order to lower the temperature, it is necessary to introduce a low-melting component or thermite mixture into the gunning mass, which operates according to the principle of self-propagating high-temperature synthesis (CBC). The design of the gunning unit was created taking into account the properties of the gunning mass. Tests of new gunships, gunning masses at the non-ferrous metallurgy plants showed an increase in the resistance of linings by 1.8-2.5 times. Ill. 4. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: heat resistance, hot repair, torch gunning, periclazochromite, quartzite, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

UDC 620.22+666.76

Expansion of raw materials in the production of graphite refractories

Apalkova G. D. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 13–16.

The features of the vitrinite and fusynitic anthracites during graphitization of carbon materials based on them are analyzed. It is shown that the use of domestic fusynitic anthracite instead of scarce petroleum coke as a raw material makes it possible to obtain graphitic refractory material with increased density, resistance to abrasive wear and heat resistance. Ill. 1. Ref. 16. Tab. 2.

Key words: carbon graphite refractories, fusynit anthracite.

UDC 622.277:621.928

Solving the problem of the formation of dust of expanded clay rubble

Davydov S. Ya., Valiev N. G., Shestakov V. S., Domozhirov D. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 17–19.

Sources of powdered waste in the processing of clay and other ceramic raw materials for crushing and screening complexes are crushers, screens, and overload units. A new design solution for the grate screen has been proposed to reduce the energy consumption for ventilation. Perform the calculation of the area of the screening surface, grates and nodes for attaching them to the beams. Ill. 3. Ref. 10.

Key words: clay materials, dust formation, expanded clay, crashing, strength calculations, screening surface.

UDC 546.623-31:666.3

Aluminium oxide and alumina ceramics (the Review). Part 2. Russian manufacturers of alumina ceramics

Abyzov A. M. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 20–28.

The review deals with aluminum oxide — properties associated with its use, types of industrial products, production methods in a dispersed state, in the form of polycrystalline ceramics and single-crystal products, chemical aspects of technological processes. Part 3 of the review presents Russian producers of alumina ceramics, mainly technical ones, as well as refractory materials and dispersed alumina, data on the composition and properties of products, as well as a short list of the product range. In addition, there are small enterprises and organizations that are engaged in innovation, the introduction of modern alumina ceramics into production. Ref. 7. Tab. 10.

Key words: aluminium oxide, alumina ceramics, production, alumina ceramics manufacturers.

UDC 666.762.3:66.041.491.043.1(548.7)

Hercynite spinel effectson the technological featuresof MCZ composite brick used for RCK lining

Ewais Emad M. M., Bayoumi Ibrahim M. I. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 29–37.

Magnesia-calcium zirconate (MCZ) composite bricks were recently used in the transition zones of cement kilns because they are environment-friendly and hard-wearing towards cement clinker phases at high temperatures. Modifiers such as hercynite spinel (FA: $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) can be added in small amounts to enhance elasticity, coatability, and load bearing of the brick structure. In the current study, different amounts (2, 4 and 6 wt. %) of hercynite spinel were added to the MCZ composite clinker made from Egyptian magnesite and zirconia (9,8 wt. %) then densification parameters, cold compressive strength (CCS), attacking by cement clinker components (CCC), and other technical characteristics of the formed bricks were explored. The maximum strength was gotten by 2,00 wt. % FA spinel addition, where excessive micro-cracks and glassy phase were the limiting factors for further added spinel. The penetration depth of the cement clinker components into MCZ-FA bricks was downsized as FA spinel was added and further reduction occurred as FA increased. Furthermore, the coating character and the thermal shock cycles of the bricks were greatly improved as FA spinel raised to 6,00 wt. %. Those bricks with different FA spinel ratios can be put forward for lining different zones in the rotary cement kiln where different affinities for coating formations occur. Ill. 8. Ref. 31. Tab. 3.

Key words: MCZ composite, hercynite spinel, cement clinker, coatability & attacking, TSR, CCS.

UDC 666.3:546.26.001.5

Silicon carbide composite ceramics

Soe Khin Maung, Popova N. A., Lukin E. S. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 38–40.

An effective method of obtaining dense granular ceramics from SiC with a residual porosity of less than 5,0 % is the use of additives of eutectic compositions of oxide systems. The effect of the dispersed eutectic powder in the Al_2O_3 -MnO-SiO₂ system depending on the composition of the charge, the pressing pressure and the burning temperature on the sintering performance of granular SiC ceramics is considered. It is established that after roasting at 1250 °C of such ceramics with 15 wt. % of the eutectic additive, its porosity is 4,2 %, and the flexural strength reaches (95±5) MPa. Ill. 2. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: silicon carbide, eutectic additive, structural ceramics.

UDC 666.3-1.017:539.51

Technical ceramics: materials-products, principles of formation of composition - structure and properties

Shmuradko V. T., Panteleenko F. I., Reut O. P., Rudenskaya N. A., Grigoriev S. V., Panteleenko A. F. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 41–45.

The analysis of physical and chemical processes and mechanisms of structural engineering in ceramic materials science and technology of technical ceramics when creating materials for various technical purposes is presented. Ill. 1. Ref. 16.

Key words: materials-products, oxide compounds, physico-chemical process, structural engineering, materials science, technical ceramics, innovative production.

UDC 628.4.038:666.762.2.043.2

Production of light-weight refractories based on non-ferrous metallurgy and oil production wastes

Abdrakhimov V. Z. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 46–50.

The results of the studies showed that it is possible to obtain high-quality light-weight refractories based on industrial waste (the clay part of the gravity tailings of zircon-ilmenite ores — non-ferrous metallurgy and drill cuttings — oil production) without using traditional natural materials. Ill. 2. Ref. 17. Tab. 6.

Key words: light-weight refractories, industrial waste, the clay part of the gravity tailings of zircon-ilmenite ores (CZI), drill cuttings (DC).

UDC 621.746.047:669.054.2

Features of determining the melting temperature of slag-forming mixtures for continuous casting of steel

Vdovin K. N., Ryakhov A. A., Pivovarova K. G., Tochilkin V. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 51–56.

A method for determining the melting temperature of the slag-forming mixture on a high-temperature microscope is described and its accuracy indicators are given. The main parameters affecting the results of determining the melting temperature of slag mixtures using the DSC method, and rational conditions for conducting experiments aimed at determining the liquefaction, melting and spreading temperatures of slag are given. Ill. 3. Ref. 27. Tab. 1.

Key words: slag-forming mixture, differential scanning calorimetry (DSC).

UDC 546.05:666.762.9

Structure formation of Ti / Ti-Al-C layered ceramic materials obtained by the method of free SHS-compression

Averichev O. A., Prokopets A. D., Stolin P. A. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 57–60.

The results of experimental studies of the phase and structure formation of a layered ceramic material based on the MAX-phase in the Ti / Ti-Al-C system obtained under the combination of combustion processes and high-temperature shear deformation (SHS compression) are presented. The structural features of the developed material and the nature of the interaction between the products of synthesis and the surface layer of the titanium substrate are studied. Ill. 4. Ref. 16.

Key words: layered ceramic material (LCM), SHS-compression, high-temperature synthesis, MAX-phase, shear deformation.

UDC 546.05:666.762.9

The effect of mechanical activation of the reaction mixture on the formation of the microstructure of ZrB₂-CrB composites obtained by electrothermal explosion under pressure

Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu., Vadchenko S. G., Linde A. V. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 61–64.

Composites ZrB₂-CrB with a ceramic bond content of 80 wt. % and relative density 0,85–0,90 were obtained by the method of electrothermal explosion (ETE) under pressure. It is shown that mechanical activation (MA) of the initial powder mixture reduces its heterogeneity and increases its reactivity. A fine ceramic composite with a homogeneous microstructure was obtained containing needle-like ZrB₂ grains. Ill. 5. Ref. 13.

Key words: mechanical activation (MA), electrothermal explosion (ETE), zirconium diboride, chromium monoboride, ceramic composite.

UDC 666.3:536.49]:621.914.22

The designing of the ceramic-bladed end milling cutter with regard to their strain-stress behavior for the innovation engineering processes. The choice of ceramics. Part 2

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 65–69.

The heterogeneity of stresses at the boundaries of the main structural elements of Al_2O_3 ceramics under conditions of non-stationary thermoelasticity, which are of particular importance for creating recommendations on the choice of ceramics for ceramic-bladed end milling cutter, has been studied. Ill. 4. Ref. 8.

Key words: ceramic-bladed end milling cutter, Al_2O_3 -ceramics, non-stationary thermoelasticity, strain-stress behavior (SSB).

UDC 533.6:628.5

Simulation of dust-air flow near a rotating disk cylinder suction unit

Goltsov A. B., Logachev K. I., Averkova O. A., Tkachenko V. A. // *New Refractories*. — 2019. — No 4. — P. 70–74.

A dust-air flow near a vertically located rotating cylinder with a suction unit located on the lateral surface was investigated. A computer model of this suction unit was developed, the effect of disks mounted on a cylindrical surface on the intake air flow and on the capture of dust particles in the suction unit, as well as the design and operating parameters of the proposed disk cylindrical suction (DCC), which reduce the dust loss. The influence of the size and number of discs, aspiration air flow on dust removal has been established. This design of a rotating disk cylinder suction unit can be used in aspiration shelters with the function of a dust-collecting chamber. Ill. 6. Ref. 15.

Key words: local exhaust ventilation, rotating disk cylindrical suction unit (DCS), aspiration shelter.