ISSN 1683-4518

НОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

16–17 МАЯ 2019 ГОДА

Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Международная конференция
ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

МИСиС

МАГНЕЗИТ
вместе созидать

Инновационные технологии. Металлургия и высокотемпературные процессы. Огнеупорные и керамические материалы и изделия. Сырьевые материалы и технологии огнеупоров и керамики. Энергоэффективность металлургических процессов.

НИТУ «МИСиС»
119049, Москва, Ленинский проспект, д.4
тел.: +7(495) 955-01-82
E-mail: ognemet@misis.ru
www.kom.misis.ru

Информационная поддержка – журналы **«Новые огнеупоры»**, **«Сталь»**, **«Metal Russia»**, портал НИТУ **«МИСиС»**, **«Бренд-Сервис. Специальные проекты»** ИА **«Металл-Курьер»**

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК

5
МАЙ 2019

Огонь и пламя...
... для Вашего проекта! Более 50 лет Чиммер & Шварц находится на Вашей стороне.
Чиммер & Шварц это Ваш первоочередной выбор
▶ для всех сфер огнеупорной промышленности
▶ для индивидуальной поддержки Вашей исследовательской работы
▶ для устойчиво стабильного качества
Мы реализуем Ваш проект как свой!
keramik@zschimmer-schwarz.com
Наш представитель в России:
info@cofermin.de
ZSCHIMMER & SCHWARZ
zschimmer-schwarz.com
РЕКЛАМА

НОВЫЕ
ОГНЕУПОРЫ
ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

УЧРЕДИТЕЛЬ
ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ
ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 5 МАЙ 2019

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

БЕЛЕНЬКИЙ А. М.
БЕЛЯКОВ А. В.
ВЕРЕЩАГИН В. И.
ВИСЛОГУЗОВА Э. А.
ВОРОНИНА О. Б.
ГОРБАНЕНКО В. М.
ГОРОХОВСКИЙ А. В.
ГОРОХОВСКИЙ А. М.
ДАВЫДОВ С. Я.
ДОРОГАНОВ В. А.
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.
КАЛЕНДА А. В.
КУЗНЕЦОВ Д. В.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.
ЛУКИН Е. С.
МОЖЖЕРИН В. А.
ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
ПЫРИКОВ А. Н.
СМИРНОВ А. Н.
СОКОВ В. Н.
СОКОЛОВ В. А.
СОСКОВЕЦ О. Н.
СТОЛИН А. М.
СУВОРОВ С. А.
СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
ТАРАСОВСКИЙ В. П.
ФИЛОНОВ М. Р.
ШЕВЧИК А. П.
ШЕШУКОВ О. Ю.
ШУБИН В. И.
ЮРКОВ А. В.

ANEZIRIS CHRISTOS G. (ГЕРМАНИЯ)
EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)
GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)

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

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

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

Springer

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 ВИНИТИ 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 23.05.19. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 17,00.
Заказ

© ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕННЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ.....8

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Клаус С., Бур А., Даттон Дж. Глобальные перспективы применения глиноземошпинельной футеровки в сталеразливочном ковше.....69

Белльгардт Биргит, Кёлер Сара, Нойбауэр Бернд, Пунгерзек Роланд. Новые разработки выпускного отверстия для особых потребностей сталеплавильного производства....75

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Кащеев И. Д., Земляной К. Г. Возможности получения высокоглиноземистого сырья из техногенных отходов для керамической и огнеупорной промышленности (Обзор)....83

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Чугунова И. А., Казаков В. В., Котенко А. А., Квасов И. Н. Ремонт плит для шиберных затворов сталеразливочных ковшей.....90

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Турчин М. Ю., Масалимов А. В., Смирнов А. Н., Гришин И. А. Получение высокоактивной магнезии: моделирование и эксперимент.....92

Соколов В. А., Гаспарян М. Д., Богатырева Е. В. Получение и свойства плавленого циркона.....96

Столин А. М., Бажин П. М., Константинов А. С., Столин П. А., Прокопец А. Д., Ковалев И. Д. Метод свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит из керамических материалов.....100

Истомин П. В., Истомина Е. И., Надуткин А. В., Грасс В. Э. Получение мультиканальной керамики на основе Ti_3SiC_2...104

Марков М. А., Фармаковский Б. В., Красиков А. В., Быкова А. Д., Перевислов С. Н., Беляков А. Н. Способ нанесения защитных и электроизоляционных керамических покрытий микродуговым оксидированием в условиях избыточного давления.....109

Канапинов М. С., Кашкаров Г. М., Лебедева О. А., Новоселова Т. В., Тубалов Н. П., Яковлева О. В. Металлокерамические проницаемые СВС-материалы на основе окалины легированной стали и ильменита для очистки отработавших газов дизелей.....112

Крючков Ю. Н. Особенности определения параметров пористой структуры керамических материалов..... 117

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Григорьев С. Н. Триботехнический аспект в технологическом обеспечении качества керамических деталей.....122

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Акишин Г. П., Кийко В. С. Производство BeO-керамики в СССР и его возрождение в современной России.....127

Abstracts.....134

INTERNATIONAL CONFERENCE OF REFRACTORISTS AND METALLURGISTS

THESES OF REPORTS.....8

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Klaus S., Buhr A., Dutton J. Global perspectives of alumina-spinel lining concepts in a steel ladle.....69

Bellgardt Birgit, Köhler Sarah, Neubauer Bernd, Pungersek Roland. Taphole developments for specific steel industry demands.....75

RAW MATERIALS

Kascheev I. D., Zemlyanoi K.G. Possibility of obtaining high-alumina materials from industrial wastes of ceramic and refractory industry (Review)

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Chugunova I. A., Kazakov V. V., Kotenko A. A., Kvasov I. N. Repair of plates for slide gates of steel casting ladles.....90

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Turchin M. Yu., Masalimov A. V., Smirnov A. N., Grishin I. A. Obtaining highly active magnesia: modeling and experiment....92

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Bogatyreva E. V. Preparation and properties of melted zircon.....96

Stolin A. M., Bazhin P. M., Konstantinov A. S., Stolin P. A., Prokopets A. D., Kovalev I. D. Free SHS-compression method for producing large-sized plates from ceramic materials.....100

Istomin P. V., Istomina E. I., Nadutkin A. V., Grass V. E. Obtaining multichannel ceramics based on Ti_3SiC_2.....104

Markov M. A., Farmakovsky B. V., Krasikov A. V., Bykova A. D., Perevislov S. N., Belyakov A. N. Method of applying protective and electrical insulating ceramic coatings by microarc oxidation under overpressure conditions.....109

Kanapinov M. S., Kashkarov G. M., Lebedeva O. A., Novoselova T. V., Tubalov N. P., Yakovleva O. V. Metal-ceramic permeable SHS-materials based on alloy-steel scale and ilmenite for cleaning exhaust gases of diesel engines...112

Kryuchkov Yu. N. Features of determining the parameters of the porous structure of ceramic materials.....117

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigor'ev S. N. Tribological aspect in the technological quality assurance of ceramic parts.....122

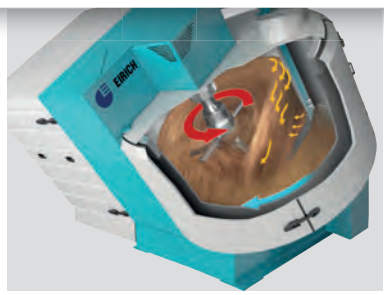
INFORMATION

Akishin G. P., Kiyko V. S. Production of BeO-ceramics in the USSR and its revival in modern Russia.....127

Abstracts.....134

EIRICH

Приготовительная техника от компании EIRICH для огнеупоров



Смешивание · Гранулирование · Помол

Комплексные решение для производства качественных продуктов формованных и неформованных

реклама

ООО Айрих Машинентехник
ул. Уржумская, 4, строение 2
129343 Москва, Российская Федерация
Телефон: (495) 7716880, факс: (495) 7716879
E-mail: info@eirich.ru, Internet: www.eirich.ru

ООО Айрих Машинентехник
ул. Стартовая 20, офис 302
49041, Днепропетровск, Украина
Телефон: (056) 794 31 45; Факс: (056) 794 31 46
E-mail: info@eirich.ua

The Pioneer in Material Processing®

Новатор в приготовлении смесей

16–17 МАЯ
2019 ГОДА

Москва, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Международная конференция

ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

МИСиС

МАГНЕЗИТ
вместе созидать

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Информационная поддержка – журналы **«Новые огнеупоры»**, **«Сталь»**, **«Metal Russia»**, портал НИТУ **«МИСиС»**, **«Бренд-Сервис. Специальные проекты»** ИА **«Металл-Курьер»**

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Акишев А. Х., Фоменко С. М., Толендиулы С. Исследование внутриструктурных напряжений при воздействии неравномерных тепловых нагрузок....10

Амежнов А. В. Футеровка сталеразливочного ковша как один из источников неметаллических включений в современных сталях..10

Борзов А. Н. Моделирование вращающейся печи в программном комплексе Siemens Star CCM+....11

Давыдов С. Я. Использование противофильтрационного полотна в стройиндустрии....11

Заболотский А. В., Мигашкин А. О., Турчин М. Ю. Моделирование теплового режима футеровки RH-вакууматора....12

Кузин В. В., Фёдоров С. Ю., Фёдоров М. Ю. Режущая керамика как ключевой элемент перспективной системы инструментального обеспечения высокоскоростной металлообработки...12

Макаров В. Н., Лифанов А. В., Макаров Н. В., Свердлов И. В. Критериальные уравнения локализации пылевых аэрозолей...13

Марочкин О. А. Создание элементов из огнеупорных материалов для организации вихревых потоков стали в промежуточных ковшах МНЛЗ....14

Перепелицын В. А., Пивинский Ю. Е., Буравов А. Д., Яговцев А. В., Дякин П. В. Легирование и модифицирование — эффективные направления создания новых огнеупоров....14

Перепелицын В. А., Яговцев А. В., Колобов А. Ю. Сравнительная материаловедческая оценка свойств огнеупорных минералов (соединений)....16

Смирнов А. В., Белоглазов И. И., Бойков А. В., Васин А. А., Тарасовский В. П., Рыбальченко В. В., Белов В. В., Локтев М. А., Толок А. В. Применение компьютерного моделирования методом дискретных элементов для управления структурой огнеупорной керамики....17

Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Галиханов И. И. Политика совершенствования производства на начальной стадии переработки магнезитовых руд Саткинского и Киргитейского месторождений Группы «Магнезит»....17

Ярушина Т. В., Ерошин М. А. Комплексный подход Группы «Магнезит» к совершенствованию футеровки сталеразливочных ковшей....18

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

Ерошин М. А., Пицик О. Н., Беспалова И. Г. Огнеупоры для футеровки леточной зоны ферросплавных печей....19

Зубащенко Р. В., Кузин И. Н., Зубащенко В. М. Термостойкие теплоизоляционные изделия, армированные волокном, в футеровке высокотемпературной печи периодического действия...19

Коржавин А. Ю., Витовский А. В., Мусевич В. А. Огнеупоры Боровичского комбината огнеупоров для реконструкции воздухонагревателей ЕВРАЗ ЗСМК....20

Лисафин А. Б., Богданов Н. Ю., Горбаненко М. А. Новое производство белого электрокорунда в России и перспективные наработки в области оксидных сфероидизированных материалов.21

Немсадзе Г. Г., Джоджуа Р. А., Смирнов А. Н., Рябый Д. В., Шарандин К. Н. Современные огнеупоры для быстрой смены стаканов-дозаторов производства компании GIR-ENGINEERING..21

Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Валеева Л. А., Марченко Д. А. Периклазоуглеродистая торкрет-масса DALGUN P 903.1 для горячего ремонта....22

Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мануйлова Е. В., Коротеев С. А., Симакова О. В. Ремонтные массы на основе периклазового рециклинга....22

Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Поспелова Е. И., Кожевникова Е. А. Массы Группы «Магнезит» для рабочего слоя футеровки тепловых и печных агрегатов методом набивки....22

Шатохин И. М., Манашева Э. М., Манашев И. Р., Гаврилова Т. О. Разработка композиционных СВС-материалов на основе нитрида кремния для производства огнеупоров повышенной стойкости....23

Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А. Хромсодержащие огнеупоры Группы «Магнезит» с усиленной матрицей....23

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

Буньяку Албан. Технология смешивания EIRICH для огнеупорных материалов с улучшенными характеристиками....24

Давыдов С. Я. Модернизация контактного теплоутилизатора...25

Давыдов С. Я., Амдур А. М., Валиев Н. Г., Апакашев Р. А., Катаев А. В. Исследование агломерационной пыли металлургического завода....25

Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Шестаков В. С. Проблемы пылеобразования при грохочении керамзитового щебня и их решение.26

Давыдов С. Я., Кожушко Г. Г., Ухов А. Л. Ковшовый элеватор для глубоких карьеров....26

Давыдов С. Я., Михалицин А. А., Михалицина О. В., Катаев А. В. Пневматическая система очистки автоклавов для выращивания синтетического кварца....27

Макаров В. Н., Давыдов С. Я., Макаров Н. В., Матеров А. Ю. Гидровихревой стратификатор Вентури для улавливания наночастиц....28

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Ахоунто Ф., Вайссенбахер М., Тузо Б., Детуф С. Сравнение термомеханических свойств огнеупоров на основе андалузита и огнеупоров на основе бокситов и спеченного муллита....28

Абызов В. А., Посаднова Н. Е. Дисперсные промышленные отходы как наполнитель для фосфатных жаростойких ячеистых бетонов....29

Абызов В. А., Посаднова Н. Е. Жаростойкий фосфатный ячеистый бетон на основе алюмосиликатных промышленных отходов....30

Абызов В. А., Черногорлов С. Н. Глиноземистые вяжущие, модифицированные добавками шлака ферротитана и суперпластификаторами на основе эфиров поликарбоксилатов....30

Бабкина Л. А., Савина Л. К., Щербак Л. М., Тинигин А. С. Муллитокорундовая бетонная смесь с кварцесодержащей добавкой....31

Баранова Т. Ф., Петерс Н. Н., Полянский С. И., Михайлов В. А., Горбаненко М. А. Керамические оболочковые формы для литья деталей из жаропрочных никелевых сплавов....31

Бардин Н. Г., Кошелев Ю. И., Швецов А. А., Кузнецов А. В., Макаров Н. А. SiC–Si-покрытия с добавками тугоплавких боридов ZrB_2 и HfB_2 для защиты углерод-углеродных композиционных материалов от окисления....32

Белогурова О. А., Саварина М. А., Шарай Т. В. Неформованный материал из техногенных отходов Ковдорского ГОКа...33

Беляков А. В., Церман С. И. Применение алмазного инструмента со структурированным рабочим слоем для сверления огнеупоров....34

Гудовских П. С., Вохмаер Кр., Парр Кр., Цеписдин М., Тузо Б. Заполнители для огнеупорных бетонов на основе алюминатов кальция и магния....34

Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Гавшина О. В. Огнеупорные материалы в системе Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2 на основе искусственных керамических вяжущих....35

Дорофеев Г. А., Куземко Р. Д., Синельников В. О., Аль-Хабуби А. М. К. Факторы, влияющие на заглубление сверхзвуковой газопорошковой нерасчетной струи в шлаковый расплав....36

Зайцев С. В., Дороганов Е. А., Дороганов В. А. Карбидкремниевые материалы на основе искусственных керамических вяжущих..36

Зданявичус П., Антонович В., Щерба Я., Стонис Р., Борис Р. Исследование жаростойкого шамотного бетона со стойким к щелочным соединениям защитным слоем....37

Зубащенко Р. В., Бувайлик Н. В., Новиков А. И. Оптимизация режима сушки и обжига пористых волокнисто-армированных высокоглиноземистых изделий....37

Зубащенко Р. В., Кузин В. И. Корундовые теплоизоляционные изделия и пористый заполнитель корундового состава на основе гидравлического вяжущего.....38

Зубащенко Р. В., Павлюшин М. А. Вибропрессование алюмосиликатных волокнисто-армированных пористых изделий.....38

Игнатова А. М., Юдин М. В., Игнатов М. Н. Физико-химические закономерности получения литых слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита для футеровки магниевых электролизеров.....39

Кардашова Г. Д., Сафаралиев Г. К. Влияние некоторых технологических параметров электроимпульсного плазменного спекания на динамику уплотнения керамики на основе SiC–AlN.....39

Кащеев И. Д., Глызина А. Э., Иштуганов И. Р., Ивачева Н. Д., Павлова И. А. Теплоизолирующие смеси на основе диатомита Ильинского месторождения.....40

Козлов В. В. Вспененная корундовая керамика.....41

Красный Б. Л., Иконников К. И., Серебрянский Д. А., Вартанян М. А., Родимов О. И. Керамические фильтры для очистки отходящих горячих газов металлургических агрегатов.....41

Кузин В. В., Фёдоров М. Ю., Фёдоров С. Ю. Технология лазерного наноструктурирования поверхностного слоя на изделиях из высокоплотной керамики.....42

Локтионов В. А., Дороганов Е. А., Дороганов В. А. Модифицированные кварцевые системы и композиты на их основе.....42

Лукин Е. С., Попова Н. А., Модин С. М., Санникова С. Н., Золотарев А. А., Гладков Д. С. Керамические материалы для службы в экстремальных условиях.....43

Малкин А. И., Князев Н. С., Кийко В. С., Павлов А. В. Электродинамические свойства керамики BeO в СВЧ-диапазоне.....44

Марков М. А., Красиков А. В., Беляков А. Н., Быкова А. Д. Функциональные керамические покрытия для изделий морской техники.....45

Мартыненко В. В., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Мишнева Ю. Е. Высокоогнеупорная особоплотная корундовая керамика, изготавливаемая методом шликерного литья.....45

Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Савина Л. К., Щербак Л. М., Тинигин А. С. Карбидкремниевый огнеупор повышенной прочности на нитридкремнийсодержащей связке.....46

Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Бабкина Л. А., Хончик И. В., Никулина Л. Н. Бесцементная бетонная смесь основного состава.....46

Мартыненко В. В., Примаченко В. В., Шулик И. Г., Мишнева Ю. Е., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А. Совершенствование технологии высокоогнеупорных корундооксидцирконийсиликатных изделий для печей производства стекловолокна.....47

Некрасова О. К., Брыков А. С., Воронков М. Е. Муллитовые огнеупоры с нанодисперсными компонентами и дефлокулянтами.....47

Непочатов Ю. К., Плетнев П. М., Денисова А. А. Огнеупорный капсель для обжига алюмонитридных подложек.....48

Павлов А. В., Лепешев А. А., Малкин А. И., Кийко В. С. Электропроводная керамика на основе оксида бериллия с добавкой наночастиц TiO_2.....48

Павловец А. Ю., Кащеев И. Д., Павлова И. А., Митракова В. В. Применение LTCC-композитов для изготовления микроэлектронных устройств.....49

Перевалов Ю. Ю., Демидович В. Б., Жамбалова С. Ц. Особенности выбора и оптимизации футеровки высокотемпературных нагревательных индукционных печей для графитизации углеродного волокна.....50

Перепелицын В. А., Земляной К. Г. Влияние флюидов тунельной печи на конституцию обжигаемых изделий при длительной термообработке.....50

Примаченко В. В., Кущенко К. И., Крахмаль Ю. А., Ткаченко Л. П. Структурообразование корундопериклазовой зернистой массы, содержащей комбинацию диспергирующих добавок на основе полиэтиленгликоля.....51

Примаченко В. В., Шулик И. Г., Гальченко Т. Г. Низкоцементный корундовый хромсодержащий бетон для службы в реакторах производства технического углерода.....51

Рева В. П., Ягофаров В. Ю., Назаренко А. А., Титова В. А. Механохимический синтез карбида гафния с применением углерода из возобновляемого растительного сырья.....52

Серов Г. В., Земцова Ю. С., Тихонов С. М., Комиссаров А. А., Кузнецов Д. В. Модифицирование неметаллических включений в низколегированной стали.....52

Соков В. Н. Энтропия самоуплотняющихся масс.....53

Соколов В. А., Гаспарян М. Д. Получение плавленых гранулированных цирконийсодержащих материалов.....54

Солдатов А. И., Боровик С. И. Особенности адсорбционного взаимодействия фенола с поверхностью углеродного материала..55

Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Возможности регулятивного влияния на изменение свойств огнеупоров.....56

Суворов С. А., Козлов В. В., Арбузова Н. В. Обобщенная характеристика фазообразования и свойств материалов на основе системы Al_2O_3–MgO–C–B–Al–O.....56

Суворов С. А., Козлов В. В., Иванов А. В., Погодина К. С. Модификация шлаков внепечной обработки стали для снижения коррозии футеровки и формирования фаз, являющихся компонентами вяжущих систем.....57

Суворов Д. С., Хайдаров Б. Б., Лысов Д. В., Жукова П. А., Казаков В. И., Горчаков В. В., Кузнецов Д. В. Наномодифицирование огнеупорных материалов с применением вихревой электромагнитной гомогенизации (ВЭГ).....58

Сухарев С. В., Заболотский А. В., Котровский П. В., Турчин М. Ю. Влияние конструкции металлоприемного устройства слябовых МНЛЗ на движение металла в промежуточном ковше при отклонении струи от требуемого положения.....58

Чижиков А. П., Бажин П. М., Столин А. М. Получение керамических полых стержней методом СВС-экструзии.....59

Шабанов Ш. Ш., Кардашова Г. Д. Керамический материал SiC–AlN и его свойства.....59

Шабанова Г. Н., Корогодская А. Н. Огнеупорные бетоны на основе специальных цементов.....60

Шуклинов А. В., Дмитриевский А. А., Жигачев А. О., Жигачева Д. Г., Дьячек Т. А., Ефремова Н. Ю., Григорьев Г. В., Топчий А. А. Стойкость к термоциклированию циркониевой керамики, упрочненной корундом.....61

Ярушина Т. В., Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Мурадян В. Е. Влияние однослойных УНТ на свойства огнеупоров состава MgO–C с ультранизким содержанием углерода: огнеупоры нового поколения.....61

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Аксельрод Л. М., Гартен В. Опыт использования альтернативных схем футеровки сталеразливочных ковшей.....62

Демин Е. Н., Речкалов А. А. Пенокерамическое покрытие для улучшения теплофизических свойств рабочего слоя высокотемпературной теплоизоляции.....63

Демин Е. Н., Савкин В. Г., Речкалов А. А. Пластичные полусухие массы как новый вид неформованных огнеупоров.....63

Клаус С., Бур А., Даттон Дж. Глобальные перспективы применения глиноземошпинельной футеровки в сталеразливочном ковше.....64

Спицин А. С. Объединенная компания Krosaki AMR Refractarios – Refractaria (Испания) — поставщик полного спектра высококлассных огнеупорных материалов для печей производства извести.....64

Турчин М. Ю., Ерошин М. А., Пицик О. Н., Киселева Е. А. Эксплуатация моноплит Группы «Магнезит» в трехплитных поворотных затворах промежуточных ковшей ММК.....65

Ярушина Т. В., Ерошин М. А., Платонов А. А., Федосов В. Б. Механизм износа периклазошпинелидных огнеупоров в футеровке горизонтального конвертера цветной металлургии.....65

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИСТРУКТУРНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕРАВНОМЕРНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАГРУЗОК

(✉)
E-mail: adil.akishev@mail.ru

© К. т. н. **А. Х. Акишев** (✉), к. х. н. **С. М. Фоменко**, PhD **С. Толендиулы**
Институт проблем горения, Алматы, Республика Казахстан

Разрушение структуры огнеупорного материала происходит в результате напряжений, возникающих в его межкристаллических и межзеренных связующих. Основными факторами разрушения являются быстрые нагрев и охлаждение футеровки, а также проникновение шлака и расплава металла внутрь огнеупора. Актуальными проблемами являются неравномерное распределение теплового потока по гипотетическим слоям и установление достоверности температурных напряжений, возникающих в комплексных элементах структуры в виде связанных спеченных блоков с кольцевыми микропорами. Особенность структуры огнеупорных материалов — разнородность гранулометрического состава контактирующих кристаллических материалов с включениями или с граничащими порами разных канальной направленности и размеров, а также их фазового состава. Минеральный состав контактирующих частиц кристаллов, образующийся в результате высокотемпературного обжига и диффузионных процессов, формирует в огнеупорном материале подвижные фазы, которые при температурном воздействии становятся более активными.

Воздействие тепловых потоков на огнеупорные материалы и возникающие температурные напряжения при градиенте температур изучали на микро- и макроструктурном уровне. Исследовано воздействие тепловых импульсных потоков в периклазовых огнеупорах на возникновение напряжений в гипотетических слоях структурных элементов, приводящих к образованию микротрещин и разупрочнению огнеупора. Интенсивные тепловые потоки и температурные напряжения способствуют образованию структурных дефектов и разрыву межкристаллических связей.

Результаты электронно-микроскопических исследований структуры огнеупора при воздействии тепловых импульсных потоков показали ее послойное изменение с появлением микротрещин, связанных с температурными напряжениями и преобразованиями фаз. Установлены особенности изменения температурных напряжений в зависимости от фракционного состава и размера зерен шихты. Показано, что с повышением температуры температурные напряжения уменьшаются синхронно снижению удельного теплового потока. С увеличением размера зерен в шихте температурные напряжения снижаются на 30 %. При изучении тепловых процессов на значительном расстоянии от поверхности нагрева огнеупора наблюдается нарушение синхронности: с понижением удельного теплового потока в этих слоях температурные напряжения возрастают.

Изменение фазового состава в межкристаллических и межзеренных контактах огнеупорного материала накладывается на термонапряжения, возникающие при знакопеременных нагрузках, которые могут снижать напряжения или увеличивать их в зависимости от температуры, являющейся основным фактором появления новых соединений или твердых растворов, которые формируют межфазовые напряженные состояния и, как следствие, изменяют прочность огнеупора. Умеренные термонапряжения и высокие температуры способствуют упрочнению материала в результате залечивания микродефектов. В процессе спекания образовавшиеся в результате диффузии химические соединения и твердые растворы формируют межфазные напряжения с заданными физико-химическими свойствами. Оптимизировать процессы спекания огнеупора с участием твердой и жидкой фаз, с регулируемой способностью материала противостоять термическим напряжениям можно, применяя методы самоспекания, высокотемпературного синтеза и другие новые технологические приемы.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ФУТЕРОВКА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОГО КОВША КАК ОДИН ИЗ ИСТОЧНИКОВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СОВРЕМЕННЫХ СТАЛЯХ

(✉)
E-mail: amejnov@mail.ru

© К. т. н. **А. В. Амежнов** (✉)
ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина», Москва, Россия

Рост требований к техническим характеристикам, эксплуатационной надежности изделий нефтегазохимии, транспортных систем, различных конструкций, эксплуатируемых в сложных климатических условиях, обусловливает применение материалов с высокими показателями прочности, пластичности, хладостойкости, а также стойкости против различных видов коррозии. Вопросам повышения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей в последнее время уделяется большое внимание. Оптимизация химического соста-

ва стали, микроструктуры, а также повышение чистоты стали по определенным типам неметаллических включений позволяют существенно повысить коррозионную стойкость стали и сроки ее безаварийной эксплуатации.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют, что с середины 90-х годов прошлого века примерно до конца первого десятилетия XXI века основной причиной ускоренного развития коррозионных процессов сталей в водных средах оказалось повышенное содержание в стали неметаллических включений на основе алюминатов кальция (КАНВ). Начиная с 2005 г. в стали различных производств вместо КАНВ на основе алюминатов кальция были выявлены КАНВ на основе алюминатов магния (алюмомагнезиальной шпинели) с сульфидной составляющей (из сульфида марганца и кальция). Причина этого — изменение состава футеровки сталеразливочного ковша, в котором проводили обработку стали. Именно в этот период все более широкое распространение начали получать периклазоуглеродистые материалы для шлакового пояса сталеразливочного ковша, что позволило существенно повысить его стойкость. При этом появились новые неметаллические включения, входящие в состав практически всех современных сталей, содержащих магний. Такие неметаллические выключения также отрицательно влияют на коррозионную стойкость стали, однако их коррозионная активность ниже, чем активность КАНВ на основе алюминатов кальция.

Дальнейшее развитие металлургических технологий привело к тому, что неметаллические включения на основе алюмомагнезиальной шпинели в современных сталях имеют более сложный состав; оксидная составляющая таких включений может содержать кальций, магний, алюминий и некоторые другие элементы в разных соотношениях. От соотношений содержания таких элементов зависит коррозионная активность включений и, соответственно, коррозионная стойкость стали.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ ПЕЧИ В ПРОГРАММНОМ КОМПЛЕКСЕ SIEMENS STAR CCM+

(✉)
E-mail: aborzov@magnezit.com

© К. т. н. **А. Н. Борзов** (✉)
ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Представлена математическая модель вращающейся печи, реализованная в программном комплексе Siemens Star CCM+. В математической модели реализованы одновременно несколько подмоделей, которые обмениваются данными между собой: движение мультикомпонентного газа (CFD), горение природного газа FGM (Flamelet Generated Manifold Model) и совместный теплообмен твердое – газ CHT (Conjugate Heat Transfer). Результатами расчета являются температура нагреваемого материала, футеровки и обечайки печи, а также профиль пламени с концентрациями продуктов горения. Анализ расчетов по математической модели поможет технологам и проектировщикам правильно принимать решения в области управления, контроля и проектирования вращающейся печи.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОТИВОФИЛЬТРАЦИОННОГО ПОЛОТНА В СТРОЙИНДУСТРИИ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉)
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

Отходы производства, содержащие сильнодействующие ядовитые вещества, должны собираться и храниться в изолированных помещениях с противофильтрационным экраном (геомембраны), исключающих загрязнение почвы и грунтовых вод. Прежде всего необходимо организовать основу, которая будет сдерживать песок или щебень от смешивания с природной почвой. Для устранения поглощения природного и складируемого материала необходимо использовать геотекстиль — полимерный фильтрующий компонент, который может с легкостью отделить гранулы песка от молекул воды. При этом дренаж будет осуществляться беспрепятственно. Геомембраны успешно применяются в сооружении противофильтрационного экрана для различных объектов, требующих надежной гидроизоляции. Среди них хранилища огнеупорных сырьевых материалов в полузакрытых складах, шламохранилища, объекты хранения нефтепродуктов и др. Экран из геопленки исключает фильтрацию жидкости и опасных химических компонентов в почву или грунтовые воды. Этот материал уникален тем, что, обеспечивая надежную защиту фундамента от влаги и сырости, он одновременно способствует его качественной вентиляции.

Для геомембран устанавливаются технические требования по следующим основным показателям: по толщине противофильтрационного элемента геомембраны, которая должна составлять не менее 1,0 мм для устранения любых механических повреждений, в том

числе проколов при строительстве и эксплуатации; по прочности противофильтрационного элемента и относительному удлинению при разрыве не менее 30,0 МПа и 600 %; по морозостойкости противофильтрационного элемента не ниже минус 70 °С; по плотности защитных прокладок из геотекстиля для исключения повреждаемости геомембраны при укладке сверху нее покрытий из сборных железобетонных плит или надвижке строительными механизмами защитного слоя грунта, которая должна приниматься не менее 300 г/м^2.

Разработанное устройство с противофильтрационным полотном обеспечивает полную механизацию укладки водонепроницаемого полотна как при размотке рулона, так и при работе с противоположным краем полотна (заявка на изобретение 2018122731. Способ создания водонепроницаемого экрана / Давыдов С. Я., Валиев Н. Г., Гревцев Н. В., Здоровец И. Л., Фоминых А. В., Белов В. А.). Устройство может быть использовано в виде водонепроницаемого экрана при рекультивации бесхозного хвостохранилища (https://vecherka.su/articles/news/132071/). В настоящее время хвостохранилище промышленных отходов до сих пор остается постоянным источником загрязнения атмосферного воздуха, почв и водных объектов. Ветер поднимает с его поверхности пыль; хвостохранилище размывают дождевые и талые воды. Предполагается выровнять поверхность хвостохранилища, нарастить и укрепить дамбу и сделать водонепроницаемый экран из нескольких слоев суглинков. Авторы разработки предлагают выполнить водонепроницаемый экран в виде геомембраны, которая представляет собой пленочный материал, изготовленный из синтетических полимеров; сверху будет уложен плодородный слой почвы.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА ФУТЕРОВКИ RH-ВАКУУМАТОРА

(✉)
E-mail:
azabolotskiy@magnezit.com

© К. т. н. **А. В. Заболотский**[1] (✉), **А. О. Мигашкин**[2], к. т. н. **М. Ю. Турчин**[2]
[1] ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия
[2] ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Термоудар традиционно является одной из важнейших причин разрушения огнеупорной керамики в процессе службы и преждевременного выхода из строя футеровки теплового агрегата. Причиной термоудара является перепад температуры внутри футеровки, причем из-за циклического характера работы оборудования не только по толщине футеровки, но и по ее рабочей поверхности. Это приводит к появлению разнонаправленных термомеханических нагрузок. В частности, футеровка циркуляционного вакууматора (RH-процесс) подвергается термическому воздействию пламени (при предварительном нагреве и подогреве во время межплавочных простоев), а также нагреву от металлического расплава и разогретого инертного газа во время обработки металла. При этом перепад температуры по поверхности футеровки в отдельных случаях может превышать 1000 град. Такие условия эксплуатации приводят к появлению трещин и разрушению огнеупоров. Возможности непосредственного инструментального контроля температуры футеровки во многих точках одновременно ограничены, поскольку это требует установки целого комплекса измерительной аппаратуры, поэтому актуальны применение расчетных способов определения условий эксплуатации и их верификация по нескольким точкам контроля.

При моделировании условий службы футеровки циркуляционного вакууматора авторы применили программный продукт ANSYS Fluent, предназначенный для моделирования течения жидкостей и газов с возможностью учета теплообмена со стенками оборудования. Выполнен также расчет нагрева инертного газа при его продувке через слой жидкой стали в вакууматоре (алгоритм реализован сотрудниками Группы «Магнезит» с применением Microsoft Excel). Полученный результат (распределение температуры по рабочей поверхности и внутри футеровки) планируется использовать для расчета термомеханических напряжений и выявления наиболее подверженных разрушению зон агрегата для разработки оптимальных схем футеровки циркуляционных вакууматоров.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

РЕЖУЩАЯ КЕРАМИКА КАК КЛЮЧЕВОЙ ЭЛЕМЕНТ ПЕРСПЕКТИВНОЙ СИСТЕМЫ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛООБРАБОТКИ

(✉)
E-mail:
dr.kuzinvalery@yandex.ru

© Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**, к. т. н. **М. Ю. Фёдоров**
ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

Эффективность современной металлообработки с применением высокоскоростных станков зависит от уровня инструментального обеспечения. Классическая система инструментального обеспечения металлообработки, сформированная инструментами из быстрорежущих сталей и твердых сплавов, имеет неоспоримое преимущество — высокую надежность применяемых инструментов. Этот фактор в совокупности

с системами технической диагностики обеспечивает необходимую стабильность производственных процессов. Однако эти инструменты имеют ограничения по допустимой скорости резания, не позволяющие сделать «значимый скачок» в повышении производительности металлообработки.

Позитивно повлиять на эту ситуацию способна новая система инструментального обеспечения, в основе которой будут высокоскоростное резание и инструменты, способные его реализовывать. Этим требованиям удовлетворяет режущая керамика, которая имеет значительно более высокие значения допустимой скорости резания и потенциальные возможности которой в настоящее время недооценены. Однако естественным ограничителем режущей керамики в общей номенклатуре инструментов является узкая область ее эффективного применения из-за нестабильности свойств. Традиционно керамические инструменты успешно использовали при выполнении окончательных технологических операций в условиях жесткой конкуренции со шлифованием.

Эта ситуация кардинально изменилась с появлением нового поколения керамических материалов, имеющих более высокие и стабильные показатели прочности и трещиностойкости. Большое положительное влияние оказала также созданная и реализованная авторами методология проектирования керамических инструментов для заданных условий эксплуатации на основе их термопрочностного расчета. С использованием этих достижений создана гамма инструментов из нитридной керамики, в том числе с наноструктурированным поверхностным слоем и разными функциональными покрытиями, для расширенного применения. Отличительная особенность этих инструментов — способность реализовывать высокоскоростное резание как на окончательных операциях, так и на предварительных операциях металлообработки. С использованием этих инструментов разработано и внедрено в производство более десяти технологических процессов, позволяющих с высокой производительностью изготавливать высококачественные детали, в том числе из труднообрабатываемых и композиционных материалов.

Внедрение технологии высокоскоростной обработки в областях применения K20–K30 и M05–M20 по стандарту ISO 513:2012 обеспечило повышение производительности до 5 раз. Технология прерывистого точения отливок из чугунов характеризуется повышением производительности до 3 раз при замене инструментов из твердых сплавов. Наибольший эффект в повышении производительности (5,2 раза) зафиксирован при изготовлении канавок в деталях «втулка плунжера» резцами с керамической режущей пластиной оригинальной формы и геометрии.

Накопленный научный потенциал, опыт внедрения новых технологий высокоскоростной металлообработки и постоянно проводимые исследования создают базу для формирования перспективной системы инструментального обеспечения с расширенной долей керамических инструментов.

* * *

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПЫЛЕВЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

© Д. т. н. **В. Н. Макаров**, **А. В. Лифанов**, к. т. н. **Н. В. Макаров**, **И. В. Свердлов** (✉)
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия
(✉) E-mail: davidovtrans@mail.ru

Динамика совершенствования техники и технологии пылеподавления в индустрии производства строительных материалов России показывает их недостаточную эффективность в обеспечении санитарно-гигиенических условий, локализации негативных техногенных процессов. Дальнейшее повышение эффективности глубокой переработки минерального сырья, диверсификация производства строительных и огнеупорных материалов существенно ограничены несовершенством способов и средств локализации и ликвидации пылевых аэрозолей.

На базе проведенных исследований с использованием теории Гельмгольца о постоянстве циркуляции скорости по замкнутому контуру, формулы Био – Савара, идентичности диффузии и дисперсии завихренности вязкой несжимаемой жидкости, правила Фурье и П-теоремы определены критерии подобия процесса циркуляционной гетерокоагуляции с использованием модифицированной математической модели гидровихревого пылеподавления для повышения эффективности локализации взрывов пыли и аэрозолей на горных предприятиях. Установлено, что при устойчивом вращении капель жидкости в условиях гидровихревого пылеподавления изменяются кинематика и динамика процесса взаимодействия частиц пыли и капель жидкости в процессе гетерокоагуляции. Модифицированная математическая модель пылеподавления построена в развитие научной идеи о «присоединенном вихре» с учетом идентичности дисперсии завихренности и диффузии, способствующей разрушению адгезионной оболочки капли жидкости в зоне контакта. Показано, что дифференциальные уравнения, описывающие движение частиц пыли и капель жидкости, в случае гидровихревого инерционного ортокинетического взаимодействия гомогенны уравнениям, описывающим классическую гетерокоагуляцию. Построено критери-

альное уравнение, связывающее между собой критерии и индикаторы подобия в зависимости от угловой скорости вращения капель жидкости.

Полученное критериальное уравнение подтвердило существенное влияние кинематики взаимодействия частиц пыли и капель жидкости в процессе гидровихревой гетерокоагуляции, что обусловлено снижением расклинивающего действия газовой среды в системе твердое – жидкое, т. е. снижение необходимой энергии для полного поглощения за счет увеличения поверхности смачивания. Установлено, что определяющими критериями подобия гидровихревой инерционной ортокинетической гетерокоагуляции являются критерии Рейнольдса и Стокса. Увеличение эффективного значения этих критериев в условиях гидровихревой коагуляции приводит одновременно к снижению его критического значения, что способствует уменьшению аэродинамического энергетического барьера.

Результаты расчета критического значения «инерционного параметра» $St_{пкр}$ по предложенным математическим моделям и экспериментальным исследованиям в условиях достижения максимальных значений коэффициента эффективности коагуляции K_k = 1 показали достаточную сходимость.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

СОЗДАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ВИХРЕВЫХ ПОТОКОВ СТАЛИ В ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШАХ МНЛЗ

(✉)
E-mail: m_a_r_chel74@mail.ru

© К. т. н. **О. А. Марочкин** (✉)
ООО «Внедрение новых технологий и оборудования», г. Магнитогорск, Россия

В настоящее время для оптимального прохождения потока жидкой стали в промежуточном ковше разработано множество физических и математических моделей, по которым сконструированы элементы сталепроводки. Особенно широко рассмотрены конструкции элементов из огнеупорных материалов для промежуточного ковша МНЛЗ; представлены различные вариации как применяемых материалов, так и геометрических параметров этих элементов и их влияние на глубину погружения в системе промежуточный ковш – кристаллизатор. Однако большинство моделей направлены на определение тепловых и скоростных параметров для получения равномерного распределения потоков жидкой стали в промежуточный ковш. Для определения влияния вихревых потоков в сталевыпускных отверстиях промежуточного ковша на качество непрерывнолитой заготовки по ранее существующей математической модели была построена новая с учетом параметров сталепроводки для создания отдельных участков с вихревыми потоками.

В качестве примера выбрана модель прохождения жидкой стали для получения сортовой заготовки прямоугольного сечения на пятиручьевом промежуточном ковше МНЛЗ. Математический анализ показал, что не на всех ручьях промежуточного ковша возможна стабилизация прохождения потока жидкой стали через сталевыпускные отверстия сталепроводки на участке промежуточный ковш – кристаллизатор, но при этом возможны более равномерные скоростные потоки на выходе из сталепроводки. Это позволит получить эффект планируемого износа погружаемых стаканов и тем самым исключить преждевременный выход из строя одного или нескольких элементов сталепроводки и остановки ручьев сортовых МНЛЗ. Для более глубокой проработки вопроса необходимо проведение испытаний с помощью физической модели по образцам огнеупорных элементов, полученных ранее с помощью математического моделирования.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ЛЕГИРОВАНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ — ЭФФЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: pva-vostio@bk.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**[1] (✉), д. т. н. **Ю. Е. Пивинский**[2], к. т. н. **А. Д. Буравов**[2], к. т. н. **А. В. Яговцев**[1], **П. В. Дякин**[2]

[1] ОАО «Первоуральский динасовый завод», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия
[2] ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

Главная цель теоретического и прикладного материаловедения огнеупоров — выявление зависимости функциональных свойств от их минерального (фазового) состава и всех масштабов (порядков) текстуры и структуры. Многолетней собственной практикой (>50 лет) контроля производства и исследования огнеупоров до и после службы установлено, что на многочисленные свойства и технические характеристики (>30) этих материалов минеральный состав и особенности строения оказывают различное влияние. Ряд свойств огнеупоров практически не зависит или мало зависит от их макро- и микроструктуры. Другие свойства, наоборот, очень чувствительны даже к небольшим изменениям текстуры и микроструктуры. Наконец, существует третья группа свойств огнеупоров, которые в той или иной степени обусловле-

ны как минеральным составом, так и строением всех масштабов.

На основании системного и корреляционного анализов с использованием имеющихся в технической литературе данных других авторов все физико-химические свойства поликристаллических, поликомпонентных и гетеропористых огнеупоров нами условно объединены в три большие группы: фазочувствительные, структурно-чувствительные и особо чувствительные. В первую группу выделены преимущественно кристаллохимические, термодинамические, химические и физические свойства, величины которых практически не зависят от размеров кристаллов, характеристик кристаллической структуры и пористой текстуры, т. е. являются соответствующими константами. К числу их относятся, например, истинная плотность, температура плавления кристаллических веществ и начала размягчения стекол, ТКЛР, тип плавления (конгруэнтный или инконгруэнтный) и др. Кроме того, фазочувствительные свойства являются диагностическими, на основании определения которых осуществляется идентификация веществ при разных анализах огнеупоров. Для прогнозирования относительной износоустойчивости огнеупорных материалов в службе особое значение имеют предложенные нами ранее величины энергоплотности и термоэнергоплотности минералов (неорганических соединений). Структурно-чувствительные свойства определяются в основном характером кристаллической структуры и пористой текстуры, размером и морфологией частиц исходных порошков, состоянием поверхности и внутренней структуры (дефектности) минеральных индивидов любого вещественного состава.

Наиболее важное значение имеют особо чувствительные свойства (третья функциональная группа), зависимые в различной степени как от вещественного (химико-минерального) состава, так и от реальных текстурно-структурных особенностей огнеупорных материалов и изделий. К этой группе относится большинство физических, физико-химических, химических свойств и технических характеристик огнеупоров, определяющих их эксплуатационную износоустойчивость в тепловых агрегатах у потребителей: теплофизические, термомеханические, высокотемпературная объемная стабильность, устойчивость к воздействию различных корродиентов, термических ударов и других разрушающих воздействий. В эту группу входят также механические, электрофизические и массообъемные свойства.

На основании предлагаемой классификации разработаны три эффективных направления улучшения качества и создания новых поликомпонентных огнеупорных материалов и изделий: фазовое (химико-минеральное), текстурно-структурное и структурно-фазовое.

Известно, что среди материаловедческих наук наиболее высокий теоретический уровень и прикладное значение имеет металловедение, развитие которого начато еще в XIX веке. Для разработки новых сплавов, керметов и других металлосодержащих композиционных материалов почти 200 лет широко используются две технологии: фазовое легирование и структурное модифицирование. Первое направление осуществляется путем введения в металлы и сплавы легирующих добавок в виде элементов (преимущественно переходных металлов: Ti, V, Cr, Ni, Mo, W, Zr, Co и др.). При введении легирующих добавок образуются твердые растворы, существенно улучшающие механические и физико-химические свойства стали и сплавов. Модифицирование — введение в расплавленные металлы модифицирующих веществ, резко корректирующих микроструктуру металлической продукции без существенного изменения фазового состава.

Используя богатый опыт теоретического и прикладного металловедения, авторы предлагают три эффективных технологических направления создания новых огнеупоров: 1) фазовое (минеральное) легирование для улучшения вещественного состава, 2) структурное модифицирование путем регулирования текстуры и структуры (строения) и 3) комплексное (синергетическое) — оптимизация параметров трех групп конституции огнеупора: состава, строения и всех многочисленных физико-химических свойств путем взаимного сочетания фазового легирования и структурного модифицирования.

Ниже приведены примеры эффективного легирования корунда, периклаза и шпинели и других минералов добавками оксидов переходных металлов (TiO_2, Cr_2O_3, ZrO_2, V_2O_5 и др.). Классическими примерами фазового легирования являются введение стабилизирующих добавок CaO, MgO, Y_2O_3, CeO_2, Sc_2O_3 в диоксид циркония, а также микродобавки R_2O (до 0,1 мас. %) в SiO_2 для синтеза тридимита. Новым направлением совершенствования всех огнеупоров является использование нанотехнологий (структурное модифицирование), реализуемое, в частности, в применении ВКВС — высококонцентрированных вяжущих суспензий, разработанное проф. Ю. Е. Пивинским и его школой.

Традиционно в качестве ингибитора собирательной рекристаллизации спеченного корунда используют 1,0–1,5 % MgO. Для повышения термостойкости и прочности плавленого периклаза необходимо сочетание легирования и модифицирования путем введения в шихту бадделеита или циркона.

Таким образом, на конкретных примерах показана высокая эффективность использования методологии металловедения в огнеупорном и керамическом материаловедении. Легирование и модифицирование — магистральные современные направления совершенствования огнеупоров и керамики.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СВОЙСТВ ОГНЕУПОРНЫХ МИНЕРАЛОВ (СОЕДИНЕНИЙ)

(✉)
E-mail: pva-vostio@bk.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын** (✉), к. т. н. **А. В. Яговцев**, **А. Ю. Колобов**
ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

В научно-производственной деятельности авторам постоянно приходится проводить консультации и давать рекомендации по разработке и выбору износоустойчивых огнеупоров для тепловых агрегатов. При этом правильные ответы на возникающие вопросы в производственной практике часто необходимо давать оперативно (иногда почти экспромтом) без проведения сложных и дорогих экспериментальных исследований (НИР). Для решения производственных проблем базовой информацией является не только личный научно-прикладной опыт сотрудников, но и все другие современные источники технической информации: интернет, справочники, монографии, патенты, публикации в отечественных и зарубежных периодических изданиях. Теоретическое и прикладное огнеупорное материаловедение (огнеупороведение) находится сейчас только в начальной стадии своего развития. К сожалению, пока ни в одном российском вузе подготовка специалистов-материаловедов огнеупорного профиля до сих пор не осуществляется, даже учебники по этой научной дисциплине отсутствуют.

Специфической особенностью физико-химической природы современных наиболее стойких огнеупоров является их сложный органоминеральный состав (до 20 и более исходных компонентов в неформованном ассортименте). При этом в конечном итоге в процессе службы износоустойчивость определяется как минеральной конституцией, так и условиями эксплуатации футеровки. Сложность решения проблемы прогнозирования ресурса обусловлена тем, что каждый минерал имеет более 30 свойств и технических характеристик, которые непрерывно изменяются в процессе термообработки в зависимости как от многочисленных внутренних фазово-структурных особенностей, так и от параметров эксплуатационной среды (тепловой режим, состав жидких, газообразных и твердых корродиентов, окислительно-восстановительный потенциал реагентов, механические и другие воздействия). Даже с использованием программ современного термодинамического моделирования пока невозможно рассчитать кинетику и термодинамику всех весьма многочисленных фазово-структурных превращений в полиминеральных композициях при службе огнеупоров в шлаковых средах с переменной газовой средой.

На основании многолетнего опыта нами проведена практическая сравнительная оценка главных служебных свойств огнеупорных минералов (соединений), предопределяющих их поведение в различных условиях эксплуатации. С этой целью сделана сравнительная характеристика 25 тугоплавких соединений в неравновесной системе $CaO–MgO–Al_2O_3–Cr_2O_3–ZrO_2–TiO_2–SiO_2–C$. В этой многокомпонентной системе с учетом синтеза карбидов теоретически возможно существование более 30 тугоплавких фаз, включающих различные кристаллохимические типы соединений (в скобках — число минералов): простые оксиды (11), сложные оксиды (8), силикаты (4), карбиды и оксикарбиды (7), элементы (5).

В зависимости от конкретных реальных условий службы все главные функциональные свойства и технические характеристики минералов условно разделены на «положительные», способствующие повышению стойкости, и «отрицательные» (или недостаточные), оказывающие негативное влияние на ресурс футеровки. В число оценочных свойств вошли: теплофизические (температура плавления, огнеупорность, ТКЛР), термомеханические (термостойкость, прочность, температура начала деформации под нагрузкой), устойчивость в восстановительной, окислительной, нейтральной средах и вакууме, атмосферостойкость, шлакоустойчивость в расплавах кислого и основного составов, объемопостоянство, испаряемость, а также экологические характеристики производства и применения.

Разработанная критериальная оценка свойств тугоплавких соединений с учетом экономических и экологических факторов позволяет оперативно прогнозировать относительную износоустойчивость огнеупорного соединения (минерала) в реальных условиях эксплуатации в тепловых агрегатах. Методология подтверждена высокой износоустойчивостью в службе многих новых видов огнеупорной продукции Первоуральского динасового завода (высокоглиноземистые изделия МКТП-85, корундографитовые, цирконистографитовые, кварцитоуглеродистые изделия, желобные и леточные массы и др.).

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИСКРЕТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ ОГНЕУПОРНОЙ КЕРАМИКИ

(✉)
E-mail: smirnoff-andrey2009@yandex.ru

© К. т. н. **А. В. Смирнов**[1] (✉), к. т. н. **И. И. Белоглазов**[2], к. т. н. **А. В. Бойков**[2], к. т. н. **А. А. Васин**[1], к. т. н. **В. П. Тарасовский**[1], **В. В. Рыбальченко**[1], д. т. н. **В. В. Белов**[3], к. т. н. **М. А. Локтев**[4], д. т. н. **А. В. Толок**[4]

[1] ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», ЦКП «Наукоемкие технологии в машиностроении», Москва, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», кафедра автоматизации технологических процессов и производств, Санкт-Петербург, Россия
[3] ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», кафедра производства строительных изделий и конструкций, г. Тверь, Россия
[4] ФГБУН «Институт проблем управления имени В. А. Трапезникова РАН», Москва, Россия

Представлены основные подходы к компьютерному моделированию структуры огнеупорной керамики, позволяющие повысить качество и производительность проектирования технологических процессов изготовления огнеупорной керамики с управляемыми характеристиками порового пространства. Рассмотрены и обобщены основные закономерности влияния фракционного состава исходной шихты на особенности формирования структуры формованной заготовки керамики, проанализированы особенности изменения ее структуры в процессе обжига. Обосновано применение метода дискретных элементов для численного моделирования процессов формования заготовок. Показана принципиальная возможность применения метода Вороного – Делоне для количественного анализа порового пространства как компьютерных моделей формованных заготовок, так и 3D-реконструкций структуры обожженной керамики, полученной с помощью трехмерной рентгеновской томографии. Предложен комплексный подход к подбору фракционного состава исходной шихты, а также к выбору метода формования заготовок керамики. Предлагаемый подход основан на методике компьютерного моделирования, включающей автоматизированное определение реологических свойств шихты, моделирование процесса формования методом дискретных элементов, автоматизированную количественную оценку характеристик порового пространства модели формованной заготовки. Дана оценка возможностей применения этого комплексного подхода к решению практических задач в производстве огнеупоров.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

ПОЛИТИКА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПЕРЕРАБОТКИ МАГНЕЗИТОВЫХ РУД САТКИНСКОГО И КИРГИТЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ»

(✉)
E-mail: emanuylova@magnezit.com

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

В Группе «Магнезит» успешно реализована технология обогащения магнезитовых руд Саткинского месторождения методом рентгеновской трасмиссии на сепараторах фирмы Steinert Elektromagnetbau GmbH, Германия. В результате освоения этой технологии увеличилась эффективность переработки магнезитовых руд в сравнении с тяжелосредным обогащением, внедрена покусковая сортировка наработанных техногенных отходов. Так, для переработки ранее накопленных и вновь образующихся хвостов обогащения магнезитовой массы проведена опытная работа по обогащению на сепараторах XSS(T)100 и XSS(T)200 хвостов обогащения фракции 150–20 мм (далее — хвосты первой перечистки). Хвосты первой перечистки представляют собой смесь доломита, доломитизированного магнезита и других сопутствующих магнезиту примесных минералов. В результате испытаний при разработанных параметрах обогащения из хвостов первой перечистки был выделен концентрат магнезита марки МП (SiO_2 ~ 1,8 %, CaO ~ 3,2 %), по качеству пригодный для производства товарных порошков с содержанием MgO не менее 85 %. Выход полученного концентрата составил около 35 % по отношению к хвостовой части.

Эксперимент показал не только технологическую возможность обогащения хвостов первой перечистки, но и ее целесообразность. Поэтому в настоящее время реализуется проект по установке комплекса рентгенотрансмиссионного обогащения непосредственно на площадке одного из карьеров; это позволит перерабатывать магнезитовую руду и техногенные отходы максимально близко к месту их расположения, сокращая количество перевозок полученных хвостов первой и второй перечисток и невостребованных фракций обогащаемой массы. Это наиболее оптимальный способ, который позволяет сэкономить и время, и средства.

Новый производственный объект, по праву называемый мобильным, предусматривает установку (совместно с сепаратором) дробильно-сортировочного комплекса. Наряду с самым главным достоинством этого комплекса — мобильностью он обладает еще рядом преимуществ: исключается подготовка фундаментов, не нужны капитальные отапливаемые корпуса или

конвейерные галереи, размеры производственной площадки небольшие и, следовательно, протяженность коммуникаций гораздо меньше, чем у стационарных аналогов. Другие достоинства нового объекта — способность работать в тяжелых климатических условиях, быстрый ввод в эксплуатацию и возможность его свободного перемещения из карьера в карьер, расположенные в районах месторождений Саткинской группы и Киргитейского (Красноярский край). Реализация проекта позволит увеличить доступный объем минерально-сырьевой базы без капитальных затрат, связанных с разработкой новых месторождений, улучшить экологию города, переработать и впоследствии рекультивировать породные отвалы.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» К СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

(✉)
E-mail: tyarushina@magnezit.com

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

Группа «Магнезит», осуществляя комплексную инжиниринговую деятельность, поставляет собственные огнеупоры практически для всех тепловых агрегатов черной металлургии, специализируясь в основном на периклазоуглеродистых, периклазоалюмоуглеродистых и алюмопериклазоуглеродистых материалах. Основная доля в общем объеме поставок огнеупоров приходится на футеровку сталеразливочных ковшей.

Ужесточение условий службы огнеупоров в сталеразливочных ковшах за счет все более широкого внедрения установок внепечной обработки стали обусловливает повышенные требования к футеровочным материалам. Согласно статистике, около трети сталеразливочных ковшей выводят из эксплуатации при достаточно высокой остаточной толщине футеровки из-за вертикального растрескивания и сколов ее рабочего слоя. Это происходит в результате возникновения напряжений первого рода при циклических температурных перепадах, а также термических напряжений второго рода, обусловленных формированием новых фаз, образующихся при фильтрации шлака в футеровку. Интенсивность трещинообразования первой группы определяется в первую очередь термостойкостью огнеупоров, зависящей от многих характеристик материалов: теплопроводности, ТКЛР, модуля упругости, скорости изменения температуры, размеров изделия и др. Глубина инфильтрации шлака зависит от структурных характеристик огнеупора, а также его коррозионной устойчивости.

Последние разработки исследовательского подразделения Технического управления Группы «Магнезит» показали, что применение нового комбинированного углеродсодержащего связующего на основе термореактивной и термопластичной составляющих в сочетании с повышенной долей углерода в огнеупорах позволяет успешно решить проблемы, возникающие при разогреве футеровки, в том числе экологические. Результаты испытаний в разных условиях подтверждают, что связки нового образца сдерживают выгорание углеродистой составляющей огнеупоров, снижают потребность в использовании дорогостоящих антиоксидантов, предотвращают инфильтрацию расплавов, структурное скалывание и растрескивание рабочего слоя футеровки. Кроме того, при существенном повышении термостойкости огнеупоров за счет увеличения в них доли углерода новое связующее способствует снижению их теплопроводности и ТКЛР. Огнеупоры с применением нового комбинированного связующего и повышенной долей углерода показали высокую эксплуатационную стойкость на контакте со шлаком.

Стремление потребителя огнеупоров к снижению удельных затрат и достижению равномерности износа футеровки по зонам потребовало от инжиниринговой службы новых дизайнерских решений. В последнее время сталеразливочный ковш претерпел существенные изменения: во многих проектах сделан акцент на упрощение дизайна, уменьшение толщины футеровки, применение новых форматов для наиболее полного учета таких параметров технологии, как грузоподъемность транспортных механизмов, размер свободного борта ковшей. Таким образом, комплексный технологический и дизайнерский подход к оптимизации футеровки сталеразливочных ковшей позволяет Группе «Магнезит» предложить каждому потребителю продукцию, оптимальную по удельным затратам и стойкости.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ЛЕТОЧНОЙ ЗОНЫ ФЕРРОСПЛАВНЫХ ПЕЧЕЙ

(✉)
E-mail: opitsik@magnezit.com

© **М. А. Ерошин**, **О. Н. Пицик** (✉), **И. Г. Беспалова**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Условия службы огнеупоров леточной зоны ферросплавной печи заключаются в воздействии на них восстановительной среды и металлошлакового расплава. Износ огнеупоров в процессе эксплуатации происходит под воздействием потока расплава и восстановительной газовой среды из-за применения кокса в качестве одного из компонентов шихты. В настоящее время в футеровке леточной зоны электродуговых печей для производства феррохрома применяются огнеупоры зарубежных производителей. Согласно данным каталога, импортные летки представляют собой пропитанные периклазовые огнеупоры с массовой долей MgO ~ 97 %.

В рамках программы сотрудничества ТНК «Казхром» по импортозамещению на Саткинской производственной площадке Группы «Магнезит» разработаны летки периклазового состава в качестве возможного аналога применяемым на предприятии огнеупорам. Летки изготовлены на основе высокочистого плавленого периклаза собственного производства с массовой долей MgO более 97 % и подвергнуты импрегнированию для дополнительного заполнения порового пространства. Изделиям присвоена марка DALMAG 97CI (индекс «I» — пропитанные). Летки марки DALMAG 97CI характеризуются сопоставимыми с зарубежным аналогом физико-химическими показателями свойств; разная открытая пористость леток зависит от типа импрегната (см. таблицу).

Показатели	DALMAG 97CI (фактические показатели)	Известный аналог
Предел прочности при сжатии, МПа	~130	~110
Открытая пористость, %	~8,0	~3,0
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,14	~3,20
Массовая доля, %:		
MgO	97,6	~97
Al_2O_3	0,12	~0,2
SiO_2	0,43	~0,4
CaO	1,24	~1,4
Fe_2O_3	0,46	~0,5

Исходя из условий работы агрегата, проведены тесты на определение устойчивости разработанных огнеупоров к воздействию монооксида углерода и шлака феррохромового производства. Испытания на устойчивость к воздействию восстановительной газовой среды проводили по следующей методике: подготовленные образцы изолировали в емкости коксом и термообрабатывали в нагревательной печи при 1000 °С в течение 3 ч. Визуальная оценка огнеупоров после испытаний показала, что они не претерпели никаких внешних изменений. По данным петрографического анализа, структурные изменения огнеупоров заключались в некотором уплотнении с увеличением количества прямых связей (на 1 %) и уменьшении размеров пор.

Шлакоустойчивость определяли статическим (тигельным) методом по глубине и площади пропитки образцов корродиентом (шлаком феррохромового производства АО «Казхром») в процессе высокотемпературного обжига при 1850 °С. Применяемый для испытаний корродиент представлен форстеритом, сложным щелочноземельным алюмосиликатом и магнохромпикотитом. Механизм взаимодействия огнеупора с корродиентом заключался в проникновении расплава легкоплавкого сложного алюмосиликата в приконтактный слой огнеупора на глубину 4–9 мм и взаимодействии с периклазом до образования вторичных высокотемпературных фаз — форстерита и АМШ, заполняющих поровую структуру. Сумма открытых пор образца уменьшилась при этом примерно в 2 раза за счет перерождения открытых сообщающихся пор в тупиковые закрытые, что является положительным фактором для защиты структуры огнеупора от проникновения расплава.

По данным лабораторных тестов, периклазовые летки марки DALMAG 97CI демонстрируют высокую степень защиты от воздействия агрессивных компонентов расплава и газовой среды, что указывает на возможность проведения испытаний нового вида продукции в футеровке леточной зоны ферросплавной печи в качестве альтернативы зарубежным аналогам.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ТЕРМОСТОЙКИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ, АРМИРОВАННЫЕ ВОЛОКНОМ, В ФУТЕРОВКЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕЧИ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

(✉)
E-mail: zroman7777@mail.ru

© К. т. н. **Р. В. Зубащенко**[1] (✉), **И. Н. Кузин**[2], **В. М. Зубащенко**[2]
[1] ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия
[2] ЗАО «Теплохиммонтаж», г. Старый Оскол, Россия

В настоящее время широкое применение получили модульные конструкции футеровки печей периодического действия. Футеровка на основе изделий из муллитокремнеземистого стекловолокна характери-

зуется высокой термостойкостью. Однако эти изделия имеют низкие температуру эксплуатации (<1300 °С) и механическую прочность. Разработанные в ЗАО «ПКФ «НК» изделия, армированные алюмосиликатным волокном, представляют собой обожженный пористый материал с содержанием Al_2O_3 не менее 63 %, сформованный (вибропрессованием) из хаотично расположенных волокон системы Al_2O_3–SiO_2, легковесного заполнителя и неорганической связки. Технология защищена патентом (пат. 2643375 РФ). Изделия отличаются высокой термостойкостью и имеют максимальную температуру применения 1500 °С ($\sigma_{сж} \geq 7,0$ МПа, $\rho_{каж} \leq 1,35$ г/см^3).

Для установления эффективности разработанного материала вели наблюдение за периодической печью ЗАО «ПКФ «НК» (проект ЗАО «Теплохиммонтаж»). Максимальная рабочая температура печи 1480 °С. Печь применяли преимущественно для обжига огнеупорной керамики. Изделия использовали в футеровке как стен, так и свода печи (в рабочем слое). Футеровка отработала до капитального ремонта более семи лет. Следует отметить, что отсутствие плотных огнеупоров в конструкции этой периодической печи существенно снижает аккумуляцию тепла кладкой и толщину футеровки. Кроме того, в 2018 г. на предприятии (ЗАО «ПКФ «НК») введены в эксплуатацию еще три периодические печи аналогичной конструкции.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ОГНЕУПОРЫ БОРОВИЧСКОГО КОМБИНАТА ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ВОЗДУХОНАГРЕВАТЕЛЕЙ ЕВРАЗ ЗСМК

© А. Ю. Коржавин, **А. В. Витовский**, к. т. н. **В. А. Мусевич** (✉)
ООО «Торговый дом «БКО», г. Боровичи Новгородской обл., Россия
(✉) E-mail: vmusevich@aobko.ru

В ноябре 2015 г. руководство ЕВРАЗ ЗСМК обратилось к Боровичскому комбинату огнеупоров (БКО) с запросом по подбору и производству огнеупоров с заданными требованиями по физико-химическим характеристикам и дизайну изделий (насадочных и стеновых). Изделия предназначались для реконструкции воздухонагревателей (ВН) доменной печи № 2 (ДП) по проекту компании Paul Wurth, которая является одним из мировых лидеров в проектировании и поставке полного спектра технологических решений для черной и цветной металлургии. При реализации нового проекта реконструкции ВН ДП № 2 в сочетании с комплексной поставкой огнеупорных изделий ЕВРАЗ ЗСМК получает следующие преимущества: увеличение нормативного срока эксплуатации от 25 до 30 лет (на 20 %), повышение давления горячего дутья от 0,32 до 0,44 МПа (на 37,5 %) и температуры горячего дутья от 1150 до 1250 °С, а также модернизированные конструкционные элементы для ВН в совокупности с огнеупорными изделиями со специальными термомеханическими свойствами.

После получения запроса на БКО в кратчайшие сроки были подобраны и разработаны все требуемые огнеупорные материалы с заявленными физико-химическими свойствами, в том числе со специальными теплофизическими характеристиками: ползучестью при сжатии, теплопроводностью и термостойкостью. Наличие на комбинате высокотехнологичного оборудования (дробильно-помольного, смесительного, прессового) на всех переделах производства, богатой научно-технической базы, высококвалифицированных кадров позволило разработать необходимую прессовую оснастку для выпуска особосложных изделий по данному проекту, освоить технологию производства огнеупорных материалов с заданными техническими параметрами и обеспечением необходимой точности геометрических размеров. Результат — полное подтверждение возможности производства и осуществления комплексной поставки огнеупорной продукции для реконструкции ВН по проекту и требованиям заказчика. Соответствие фактических характеристик выпускаемых огнеупорных изделий требованиям спецификаций и норм обследования футеровки горячего дутья заказчика неоднократно подтверждено результатами тестирования в независимой европейской лаборатории. В ноябре 2017 г. была получена аттестация от компании Paul Wurth на квалификацию предложенных БКО огнеупорных материалов для реконструкции ВН: шамотных, муллитокремнеземистых и высокоглиноземистых стеновых полнотелых, а также муллитокремнеземистых и высокоглиноземистых насадочных. Специалистами Paul Wurth дополнительно были выданы рекомендации по оптимизации технологии выпуска огнеупорной продукции.

В феврале 2018 г. БКО получил заказ на поставку огнеупорной продукции для строительства трех ВН № 7, 6, 5 ДП № 2 ЕВРАЗ ЗСМК. Спецификация выделенных объемов комплексной поставки включает 47 типоразмеров стеновых и насадочных огнеупорных изделий трех марок общим объемом более 1900 т для каждого ВН. С марта 2018 г. боровичские огнеупорщики приступили к выпуску продукции. В процессе производства были проведены три расширенные инспекции специалистов ЕВРАЗ ЗСМК и Paul Wurth для входного контроля огнеупорных изделий и соответствия их требованиям спецификации заказчика. По итогам проведенных инспекций существенных претензий и нареканий к качеству продукции не поступало; отмечена высокая точность геометрических размеров изделий, что особенно важно для облегчения и ускорения проведения монтажных и футеровочных работ в условиях ЕВРАЗ ЗСМК. Поставка огнеупорной продукции для реконструкции ВН № 7 осуществлена в установленные сроки. В марте 2019 г. на ЕВРАЗ ЗСМК завершаются строительно-монтажные работы ВН № 7, а на БКО продолжаются выпуск и внутренняя приемка огнеупорной продукции для следующего ВН № 6.

Слаженная совместная деятельность позволила провести успешную реализацию сложного и масштабного проекта, что укрепило взаимодействие БКО с ЕВРАЗ ЗСМК — одним из крупнейших потребителей огнеупорных материалов и многолетним партнером.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

НОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО БЕЛОГО ЭЛЕКТРОКОРУНДА В РОССИИ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ОКСИДНЫХ СФЕРОИДИЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

(✉)
E-mail: info@technokeramika.ru

© К. т. н. **А. Б. Лисафин** (✉), к. ф.-м. н. **Н. Ю. Богданов**, **М. А. Горбаненко**
ООО «Технокерамика», г. Обнинск Калужской обл., Россия

Основные цели компании «Технокерамика» — производство высококачественных материалов из оксида алюминия, муллита, диоксида циркония, циркона и др. По прошествии многолетней работы компания «Технокерамика» предлагает широкую номенклатуру продукции.

Электрокорунд белый марки 25А. Компания обладает полным циклом производства — от электродуговой плавки глинозема (на производственной площадке в Казахстане) до получения широкой гаммы фракционированных порошков белого электрокорунда марки 25А по стандарту FEPA (F14 – F2000) и тонкомолотых порошков (<0,010, <0,015, <0,02, <0,045 и <0,063 мм), огнеупорные фракции мельче 1 мм, 1–3 мм и др. Возможности производства позволяют удовлетворить широкие запросы потребителя, наличие складского запаса обеспечивает оперативную поставку продукции, качество производимой продукции контролируется на всех этапах производства в лаборатории, оснащенной оборудованием мирового уровня.

Сферические оксидные порошки. В рамках создания новых материалов для огнеупорной промышленности освоено производство сферических порошков с размерами частиц от 5 до 300 мкм различных оксидов, таких как оксид алюминия, алюмомагнезиальная шпинель, силикат циркония, муллит, диоксид циркония, стабилизированный иттрием и кальцием, диоксид кремния, оксид алюминия с низким содержанием щелочных элементов (<0,05 %). Сферические частицы получают путем использования энергии индукционной плазмы. Применение сфероидизированных порошков позволяет улучшить реологические свойства огнеупорных бетонов, уменьшить влагопотребление, повысить плотность упаковки частиц. Ведутся работы по получению сферической алюмомагнезиальной шпинели для нанесения ее на поверхность изложниц, узлов разливочных ковшей и других агрегатов для уменьшения смачиваемости жидкого металла.

Стабилизированный диоксид циркония. Активно развивается направление производства стабилизированного ZrO_2. Освоено производство кальций- (4–6 % по массе) и иттрий- (10 % по массе) стабилизированного диоксида циркония, который используется в производстве узлов МНЛЗ; тиглей для плавки жаропрочных сплавов; для нанесения термобарьерных покрытий на изделия, которые работают при высоких температурах.

Все материалы имеют широкий спектр применения — от общепринятых (для белого электрокорунда 25А) до малоразвитых в нашей стране (сферические оксидные порошки): теплопроводящие компаунды, наполнители в пластмассы, резину и силиконы, герметики, эпоксидные смолы, 3D-печать, керамические фильтры, тормозные диски и фрикционные материалы, диэлектрические материалы, материалы для термобарьерных покрытий, материалы для производства микроэлектроники.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

СОВРЕМЕННЫЕ ОГНЕУПОРЫ ДЛЯ БЫСТРОЙ СМЕНЫ СТАКАНОВ-ДОЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА КОМПАНИИ GIR-ENGINEERING

(✉)
E-mail: dmitriy.ryabyi@gir.ua

© **Г. Г. Немсадзе**[1], **Р. А. Джоджуа**[1], д. т. н. **А. Н. Смирнов**[2], **Д. В. Рябый**[2, 3] (✉), **К. Н. Шарандин**[3]
[1] ПАО «ЗНВКИФ» «General Investment Resources», Киев, Украина
[2] Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН, Киев, Украина
[3] Компания GIR-ENGINEERING Ltd, г. Днепр, Украина

Установлено, что максимальное число нарушений компактного характера истечения струи приходится на начало разливки «серии», что обусловлено фактором развития так называемых «стартовых вееров». В ходе разливки серии металла наблюдается монотонное снижение возникающих «вееров», что, предположительно, обусловлено уменьшением эрозии футеровки промежуточного ковша по мере увеличения толщины спеченного слоя футеровки. Неметаллические включения, обнаруживаемые в каналах стаканов-дозаторов, имеют вид относительно рыхлых отслоившихся фрагментов футеровки промежуточного ковша. Результаты химического анализа экзогенных включений показали, что в них преобладают частицы MgO (~50 %) и SiO_2 (~25 %), а также капли стали.

Для улучшения компактности истечения струи металла в процессе разливки компания производит стаканы-дозаторы систем CNC и MNC с применением высококачественных циркониевых вставок (содержание ZrO_2 не менее 93 %), что, в свою очередь, позволяет снизить взаимодействие калибровочной вставки с продуктами плавки (металл, шлак). Стаканы-дозаторы испытывали на металлургическом предприятии с конвертерным производством, в составе которого имеется высокоскоростная многоручьевая сортовая МНЛЗ. Максимально достигнутая стойкость стаканов-дозаторов в период испытаний составила 10 ч 15 мин. Испытания показали, что применение стаканов-дозаторов производства компании GIR позволяет достичь стабильного процесса разливки в течение длительного периода и снизить вероятность нарушения компактности истечения металла.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТАЯ ТОРКРЕТ-МАССА DALGUN P 903.1 ДЛЯ ГОРЯЧЕГО РЕМОНТА

(✉)
E-mail: dmarchenko@magnezit.com

© К. т. н. **М. Ю. Турчин**, **М. А. Ерошин**, **Л. А. Валеева**, **Д. А. Марченко** (✉)
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

Разработана технология изготовления периклазоуглеродистой торкрет-массы марки DALGUN P 903.1 для горячего ремонта конвертеров, электропечей. В состав массы вводится органическая, химическая и керамическая связка, а также дисперсное термопластичное связующее, обеспечивающее хорошую адгезию массы к футеровке агрегата и образование углеродистого каркаса, который уменьшает смачиваемость массы металлом и шлаком, что повышает стойкость. На данный момент состав доработан под условия для работы на Магнитогорском металлургическом комбинате. По результатам заключения от ММК зафиксировано мгновенное интенсивное горение массы после начала нанесения. После торкретирования и поворота конвертера на сторону загрузки остаток торкрет-массы составил порядка 90 %.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

РЕМОНТНЫЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПЕРИКЛАЗОВОГО РЕЦИКЛИНГА

(✉)
E-mail:
emanuylova@magnezit.com

© К. т. н. **М. Ю. Турчин**, **М. А. Ерошин**, **Е. В. Мануйлова** (✉), **С. А. Коротеев**, **О. В. Симакова**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

В течение последних лет мировой рынок продукции черной металлургии демонстрирует устойчивое развитие. Необходимость сохранения и наращивания объемов производства обусловливает непрерывную разработку материалов, предназначенных для ухода за футеровкой, что выражается в расширении ассортимента масс, в том числе и ремонтных. Специалистами Группы «Магнезит» проведены работы по оптимизации состава и повышению качественных характеристик масс, используемых для горячего ремонта футеровки ДСП.

Футеровка ДСП существенно влияет на химическую чистоту и физико-механические свойства выплавляемого металла (пластичность, структуру, прочность, коррозионную стойкость и др.). Оптимизированная масса содержит рециклинговые материалы, обеспечивающие стабильный химический состав готового продукта, что гарантирует высокое качество выплавляемого металла. Еще одно немаловажное свойство, которым должна обладать масса — это плотность упаковки. Комплекс добавок, применяемых в ремонтной массе, позволил достичь положительных служебных характеристик: увеличить адгезию массы к футеровке в процессе проведения горячего ремонта подин и откосов ДСП, достичь ее минимального отскока, увеличить плотность упаковки зерен, снизить пыление и, как следствие, повысить стойкость массы.

Проведенные промышленные испытания массы в условиях Белорусского металлургического завода показали положительные результаты; разработанная масса внедрена в производство. В настоящее время планируется проведение испытаний на других металлургических предприятиях.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

МАССЫ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» ДЛЯ РАБОЧЕГО СЛОЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ И ПЕЧНЫХ АГРЕГАТОВ МЕТОДОМ НАБИВКИ

(✉)
E-mail: epospelova@magnezit.com

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

Набивные массы — неформованный огнеупорный материал, предназначенный для футеровки различных узлов и деталей плавильных и нагревательных агрегатов: электропечей, конвертеров, сталелитейных, промежуточных ковшей и др. Затворение сухой массы водой перед ее применением приводит к некоторым сложностям: чересчур малая влажность снижает скорость изготовления футеровки, излишняя влажность может приводить к образованию усадочных трещин после термообработки; в зимний период возникают сложности в работе; необходим отдельный участок со смесительным оборудованием. В этой связи в Группе «Магнезит» разработана набивная масса периклазового состава, не требующая увлажнения водой, готовая к применению. Масса морозоустойчивая, не склонная к окомкованию в процессе хранения и доставки. Масса обладает всеми необходимыми физико-механическими свойствами, может быть фосфатосодержащей и бесфосфатной.

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ СВС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ ПОВЫШЕННОЙ СТОЙКОСТИ

(✉)
E-mail: mirney@yandex.ru

© **И. М. Шатохин**[1], **Э. М. Манашева**[2], к. т. н. **И. Р. Манашев**[1](✉), **Т. О. Гаврилова**[1]

[1] ООО «Научно-техническая производственная фирма «Эталон», г. Магнитогорск, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

Нитрид кремния является одним из немногих бескислородных тугоплавких соединений, нашедших широкое применение в промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам. Как жаропрочный конструкционный материал он используется в деталях поршневых двигателей и турбин; из нитрида кремния делают режущие пластины инструментов для станков-автоматов, коррозионно-стойкие защитные чехлы для термопар, высокотемпературные фильтры для агрессивных жидкостей и т. д. В огнеупорной промышленности нитрид кремния наибольшее применение нашел в качестве связки карбидкремниевых изделий для футеровки алюминиевых электролизеров, коксовых батарей, доменных печей, топочных устройств. Кроме того, нитрид кремния широко применяется в неформованных огнеупорах, в частности в леточных и желобных набивных массах. На сегодняшний день нитрид кремния на ферросилицидной связке ($FeSi_3N_4$) регламентируется в составах леточных масс всех ведущих производителей. Причем его концентрация строго зависит от объема домны — для печи большого объема предлагается леточная масса с высоким содержанием $FeSi_3N_4$.

В настоящее время НТПФ «Эталон» разработана серия композиционных материалов на основе нитрида кремния для производства огнеупоров широкого спектра (см. таблицу). Используя богатый опыт и возможности метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), технологи предприятия разработали нитридкремниевые композиции специализированного назначения, которые изготавливают на производственной базе НТПФ «Эталон» в специализированных СВС-реакторах при высоких температурах (~2000 °С) и давлении (~10 МПа). Некоторые материалы еще находятся в стадии лабораторных тестов и исследований, ряд композиций уже прошли промышленные испытания и серийно используются отечественными и зарубежными производителями огнеупоров. В частности, упрочняющие добавки NITRO-FESIL® активно экспортируются в Европу и в другие регионы для изготовления пластичных масс для заделки леток доменных печей ведущими производителями (TRB, Calderys, SEEIF ceramic, Seven Refractories и др.).

Композиционные материалы на основе Si_3N_4 для производства огнеупоров

Материал	Композиция	Изделие
Нитрид кремния на ферросилицидной связке NITRO-FESIL® TL, NITRO-FESIL® AL	Si_3N_4–Fe(Si), Si_3N_4–SiC–Fe(Si)	Леточные массы, набивные желобные массы
Нитрокарбид, Нитрокарбид на ферросилицидной связке REFRASIN	Si_3N_4–SiC, Si_3N_4–SiC–C, Si_3N_4–SiC–Fe(Si)	Карбидкремний-содержащие огнеупоры
Нитрид кремния, Нитрид кремния с кремнием	Si_3N_4, Si–Si_3N_4	Углеродсодержащие огнеупоры
Сиалоновые композиции на ферросилицидной связке NITRO-FESIL® ALON20	Si–Al–O–N–Fe(Si)	Карбидкремниевые изделия на нитридной связке, бетоны для желобов

ПРОИЗВОДСТВО ОГНЕУПОРОВ

ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ОГНЕУПОРЫ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» С УСИЛЕННОЙ МАТРИЦЕЙ

(✉)
E-mail: tyarushina@magnezit.com

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

В Группе «Магнезит» разработаны хромсодержащие огнеупоры с содержанием оксида хрома от 3 до 26 %, устойчивые в особо жестких условиях эксплуатации благодаря усилению матрицы плавлеными материалами повышенной чистоты. Изделия изготавливают с применением высокоплотного периклазового клинкера собственного производства с массовой долей MgO не менее 95 %. Ассортимент включает изделия марок ПШХП по ТТ 72664728-865–2018, ПХП-4 по ТТ 72664728-544–2013 с изменением № 1, ХПТ-2 по ТТ 72664728-211–2009 с изменением № 2 и ХПП-2 по ТТ 72664728-871–2018. В таблице приведены типичные физико-технические показатели огнеупоров.

Введение в матричную часть огнеупоров плавленых материалов благоприятно влияет на особенности формирования их микроструктуры и физико-технические показатели. Между тонкомолотыми частицами в процессе высокотемпературного обжига развиваются связи преимущественно через хромшпинелид, а в поровом пространстве образуется достаточно много пор закры-

Показатели	ПХПШ	ПХП-4	ХПТ-2	ХПП-2
Массовая доля, %:				
MgO	80,3	77,6	61,4	55,5
Cr_2O_3	5,76	8,70	18,8	22,7
Al_2O_3	4,66	3,14	5,32	6,67
Fe_2O_3	5,15	7,52	11,00	13,23
CaO	1,58	1,50	1,49	0,91
SiO_2	2,13	1,93	1,95	0,89
Предел прочности, МПа:				
при сжатии	78,8	79,5	76,8	74,1
при изгибе (1200 °С)	8,8	16,4	17,2	12,2
Открытая пористость, %	14,4	15,7	14,1	13,7
Кажущаяся плотность, г/см^3	3,06	3,10	3,29	3,33
Температура начала размягчения под нагрузкой, °С:				
по ИСО 1893–89 ($T_{0.5}$)	1693	>1700	>1700	>1700
по ГОСТ 4070–2000	1670	1640	1635	1680
Термостойкость (950 °С – воздух), теплосмены	>30	>30	>30	>30
Расчетный размер эффективных пор $r_{ср}$, мкм	5,42	6,62	6,83	6,49
Газопроницаемость, мкм^2	0,212	0,298	0,315	0,289
Теплопроводность, Вт/(м·К), при:				
400 °С	4,71	6,15	6,29	4,82
800 °С	3,86	4,51	4,87	3,70
1300 °С	3,23	3,36	3,45	2,96
ТКЛР (20–1500 °С), 10^{-6} К$^{-1}$	12,90	13,14	13,41	11,59

того изолированного типа, что положительно влияет на коррозионную устойчивость изделий при службе в шлаковых расплавах.

Изделия предназначены для футеровки тепловых агрегатов преимущественно цветной металлургии, но могут быть востребованы и в других отраслях промышленности, например в цементной (в этом случае от изделий требуется высокая устойчивость к термомеханическим нагрузкам и малый размер канальных пор, проницаемых для расплава компонентов цементного клинкера).

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ТЕХНОЛОГИЯ СМЕШИВАНИЯ EIRICH ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

(✉)
E-mail: alexey.kolesov@eirich.ru

© Албан Буньяку (✉)
Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, г. Хардхайм, Германия

Более 100 лет EIRICH играет активную роль в развитии технологий промышленного смешивания. Огнеупорная промышленность в течение многих десятилетий также использует эту технологию смешивания материалов. В смесителях EIRICH получают прессовочные, набивные, пластичные массы (в том числе леточные), прессовочные массы для изготовления изделий на карбоксильнокатионитовой связке (с углеродистой смолой) и огнеупорных изделий (с температурой смешивания до 180 °С). Гранулят для изостатического прессования также производят в смесителях EIRICH. При использовании летучих органических растворителей смешивание / гранулирование происходит в среде инертного газа. Большие преимущества у технологии смешивания EIRICH для изготовления неформованных изделий, особенно сухих смесей. Производители огнеупорной продукции заменили кольцевые и планетарные смесители на смесители EIRICH; при этом для смешивания требуется до 15 % меньше воды. Во многих случаях плотность сырья увеличивается в первом десятичном порядке, в результате чего уменьшается открытая пористость и повышается прочность готовых изделий.

Смесители EIRICH показывают оптимальные результаты при работе со всеми типами смесей. В настоящее время в огнеупорной промышленности используют смесители вместимостью от 75 до 3000 л, а также лабораторные смесители (1, 5, 10 и 40 л). Высокоемкие смесители до 12000 л, работающие в других отраслях, в огнеупорной промышленности до настоящего момента не использовались.

Многие потребители проводят исследования оригинальных материалов в испытательном центре EIRICH. Обычно они начинают с объема смесителя 75 л. Для более детального исследования могут быть подготовлены смеси до 400 л. Во многих компаниях до сих пор используют смесители с горизонтальным резервуаром, которые устанавливали с 1960 г. Сегодня доступны смесители с наклонными резервуарами.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

МОДЕРНИЗАЦИЯ КОНТАКТНОГО ТЕПЛОУТИЛИЗАТОРА

(✉)
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉)
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

В роли теплообменных аппаратов — утилизаторов теплоты уходящих газов традиционно применяют контактные поверхностные теплообменники — экономайзеры. Проблема заключается в необходимости оснащения их повышенной площадью теплообмена и, как следствие, бóльшими металлоемкостью и аэродинамическим сопротивлением. Как известно, теплообменник контактного типа различных компоновок — это часть котельной установки, в которой вода нагревается за счет прямого контакта холодной воды и горячих уходящих дымовых газов. Воду, как правило, используют для систем горячего водоснабжения. Температура дымовых газов после котельных установок порядка 130–190 °С. Дымовые газы после различного рода печей могут иметь значительно более высокую температуру (до 300–500 °С и выше). В этом случае утилизация теплоты (и охлаждение газов) просто необходима. Воду в контактном теплообменнике нагревают до возможно более высокой температуры (55–65 °С), близкой к температуре мокрого термометра. Температуру уходящих газов на выходе теплообменника для расчетов принимают равной 35–40 °С. Как известно, дымовые газы как источник вторичных энергоресурсов в полной мере характеризуют три показателя — расход, температура и влагосодержание.

Для возможности использования температуры уходящих дымовых газов и исключения выброса нагретого хладагента предложена конструкция контактного теплоутилизатора с путепроводом для сообщения полостей охладителя с оросителем посредством их патрубков (пат. 147163 РФ. Контактный теплоутилизатор с каплеуловителем / Давыдов С. Я., Голешов А. В., Лукичев И. В., Замураев А. Е., Бюл. № 30). Предложенный теплоутилизатор с путепроводом позволяет уменьшить образование куржака и обледенения на выходе патрубков и в конечном итоге снизить трудозатраты на очистку и увеличить срок их службы.

Высокая эффективность улавливания водяных паров и надежность в работе аппарата обеспечивается простыми в изготовлении и использовании устройствами. Происходит очистка тонкодисперсных туманов до регулируемой остаточной концентрации. Обеспечивается охлаждение продуктов сгорания до такой температуры, при которой удается сконденсировать максимально возможную часть водяных паров, содержащихся в газах, и использовать выделяющуюся при конденсации скрытую теплоту. Предложенные конструкции контактного теплоутилизатора могут быть применены для утилизации дымовых газов, возникающих, например, в мартеновских, стекловаренных печах, в вагранках при прокаливании, например, кирпича, керамики, при нагреве слитков перед прокаткой и др. Применение продуктов сгорания природного газа в тепличном хозяйстве промышленных предприятий позволит решить одновременно две задачи — повысить урожайность и экономичность работы теплоагрегатов.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ПЫЛИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов**[1] (✉), д. т. н. **А. М. Амдур**[1], д. т. н. **Н. Г. Валиев**[1], д. х. н. **Р. А. Апакашев**[1], **А. В. Катаев**[2]
[1] ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия
[2] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Основными источниками вредных выбросов на металлургических комбинатах являются аглофабрики. В 2016 г. проведена внеплановая проверка Надеждинского металлургического завода, касающаяся устранения санитарно-эпидемиологических нарушений, выявленных на заводе. После плановой проверки устранены выявленные на заводе нарушения: проведены реконструкция агломерационного производства с установкой системы газоочистки, а также техническое перевооружение агломашины № 2 с установкой системы аспирации. Для обеспечения экологических требований (в связи с более интенсивным процессом обработки аглоспека) перепроектирована система удаления запыленного воздуха в аглокорпусе № 2. Аспирационная установка позволит удалять пыль при дроблении и грохочении агломерата. Вся пыль, уловленная при обработке агломерата, будет утилизироваться обратно в шихту, т. е. производство предусмотрено безотходным.

Для исследований были представлены две пробы пыли, отобранные в агломерационном цехе завода. Маркировка проб пыли: № 1, отметка 12,3 м; № 2, отметка 4,2 м. Результаты опытов химического анализа пробы пыли № 1, мас. %: $Fe_{общ}$ 36,20, FeO 10,89, $Fe_{мет}$ 1,02, CaO 16,32, SiO_2 11,92, Al_2O_3 3,93, MgO 1,61, C 4,63, $\Delta m_{прк}$ 7,28; пробы пыли № 2: $Fe_{общ}$ 37,09, FeO 12,16, $Fe_{мет}$ 0,76, CaO 15,35, SiO_2 11,45, Al_2O_3 3,26, MgO 1,31, C 5,47, $\Delta m_{прк}$ 7,33. Дополнительный анализ проб для определения содержания фракций мельче 0,04 мм проводили на лазерном анализаторе размеров частиц SALD-2201 (Shimadzu). Эти результаты достаточно близки к результатам ситового анализа. Средняя крупность частиц составляет для пробы № 1 37,03 мкм, для пробы № 2 21,77 мкм.

Для обеспечения экологических требований и в связи с более интенсивным процессом обработки агломерата для конкретных заводских условий работы Надеждинского металлургического завода предложено использовать колосниковый грохот для пылеобразующих материалов (заявка 2018136041. Колосниковый грохот для пылеобразующих материалов / Давыдов С. Я., Абдулкаримов М. К., Лагунова Ю. А., Шестаков В. С.). Удаление пылевых частиц в непосредственной близости от рабочих органов, образующих пыль, уменьшает объем удаляемого воздуха, что отражается на энергопотреблении. Предлагаемое устройство позволяет значительно повысить эффективность улавливания пылевых частиц.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ПРОБЛЕМЫ ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ГРОХОЧЕНИИ КЕРАМЗИТОВОГО ЩЕБНЯ И ИХ РЕШЕНИЕ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), д. т. н. **Н. Г. Валиев**, к. т. н. **В. С. Шестаков**
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

Переработка глины и другого керамического сырья, особенно сухого, неизбежно ведет к появлению пыли. Источниками пылевыделения на дробильно-сортировочном комплексе являются дробилки, грохоты, узлы перегрузок. Содержанию пыли в воздухе после прохождения ее через тканевый фильтр составляет 0,7–3,4 мг/м^3. Кроме пыли, выделяются диоксиды серы и оксиды азота (продукты сгорания тяжелого мазута). Количество выбросов при сухом измельчении после соответствующей системы фильтрации составляет: диоксид серы 0,02–0,20 г/м^3, оксиды азота (в пересчете на NO_2) 0,1–0,14 г/м^3. Присутствие пыли в воздухе рабочей зоны вредно влияет не только на организмы работающих, но и усложняет работу механизмов: пыль попадает в подшипники и трущиеся части машин, вызывая их быстрый износ. Вибрационные грохоты применяют в основном для разделения неметаллических полезных ископаемых, таких как доломит, керамзит, гранит, асбест, слюда, а также могут быть использованы для очищения глин от твердых включений при производстве огнеупоров и керамики. Тщательная герметизация укрытий грохотов на 80–90 % гарантирует отведение выбросов пылевоздушной смеси за пределы укрытий. Герметизация осуществляется путем размещения прокладок из резины и войлока в зонах стыков и соединений частей. Наибольшая эффективность работы обеспыливающей вентиляции (аспирации) достигается в том случае, если пыль удаляется в зоне ее образования. Актуальность работы вентиляции обусловлена необходимостью снижения затрат при производстве керамзита.

При анализе 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 значительно связано с необходимостью отвода образующейся при грохочении пыли из помещения. Пыль отводится вентиляторами; с учетом больших размеров помещений для размещения грохотов приходится устанавливать вентиляторы высокой мощности.

Авторами предложен вариант изменения конструкции грохота с использованием полых колосников с отверстиями. Вентиляторы через балку, к которой крепятся колосники, обеспечивают удаление пыли через колосники непосредственно из зоны пылеобразования, что позволит уменьшить объем воздуха и, соответственно, затраты электроэнергии.

Расчет площади просеивающей поверхности, линейных размеров колосника для реальных размеров колосника выполнен исходя из требуемой производительности. 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 АРМ WinMachine в модуле Structure 3D.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

КОВШОВЫЙ ЭЛЕВАТОР ДЛЯ ГЛУБОКИХ КАРЬЕРОВ

(✉)
E-mail: davidovtrans@yandex.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов**[1] (✉), д. т. н. **Г. Г. Кожушко**[2], **А. Л. Ухов**[2]
[1] ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия
[2] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Анализ различных видов карьерного транспорта позволил сделать вывод о перспективности использования ковшовых ленточных конвейеров на карьерах с большой глубиной. При разработке проекта по применению циклично-поточной технологии с транспортированием горной массы крутопадающими конвейерами в карьере Джетыгаринского месторождения хризотила в контурах карьера I очереди (отметка –100 м) по запросу АО «Костанайские минералы» был предложен ковшовый ленточный конвейер с повышенной

тяговой способностью. Цель работы — установление основных зависимостей между геометрическими, режимными, силовыми и энергетическими параметрами для определения рациональных характеристик крутонаклонных конвейеров, применение которых позволит обеспечить повышение технико-экономических показателей транспортирования хризотила. Хризотил — минерал группы серпентинита, представляющий собой силикат магния $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, способный расщепляться на тонкие волокна. Карьер Джетыгаринского месторождения хризотила АО «Костанайские минералы» имеет производственную мощность 400 тыс. т в год. Плотность хризотила 2,4–2,6 г/см^3, коэффициент трения по металлу 0,8.

Отличительной конструктивной особенностью ковшового ленточного конвейера является то, что боковые поверхности тяговых гибких тросовых лент снабжены зубчатыми гибкими ремнями. Наличие реечной зубчатой передачи при вращении приводного барабана, особенно при запуске приводов, исключает проскальзывание лент относительно обечаек барабана и перекос одной ленты относительно другой. Это не только повышает надежность работы конвейера, но и уменьшает энергозатраты при сохранении производительности конвейера.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ПНЕВМАТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ АВТОКЛАВОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КВАРЦА

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **С. Я. Давыдов**[1] (✉), **А. А. Михалицин**[2], **О. В. Михалицина**[2], **А. В. Катаев**[3]

[1] ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия
[2] ОАО «Южноуральский завод «Кристалл», г. Южноуральск, Россия
[3] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Побочный продукт автоклавного производства искусственных кристаллов кварца Южноуральского завода «Кристалл» представляет собой прочный монолитный материал с полной молочной непрозрачностью, разрушающийся от механического воздействия без заметной пластической деформации. В результате проведенных экспериментов установлено, что побочный продукт автоклавного производства кристаллов кварца имеет гомогенную структуру и однородный химический состав с массовым содержанием компонентов, %: Si 62,31, O 36,53, Al 1,16. По данным рентгеновского энергодисперсионного анализа, материал представляет собой синтетический алюмосиликат с высоким содержанием (97,88 мас. %) оксида кремния (II).

Были проведены опытные работы по разрушению опытного образца — куска побочного продукта автоклавного производства на экспериментальной пескоструйной установке. Подача материала на удаляемый слой нароста на дне автоклава осуществлялась сжатым воздухом с помощью соплового эжектора. При этом использовали мягкий «абразивный» порошок (крупность 0,5–2,0 мм), полученный из купершлака (отходы цветной металлургии), который не вызывает абразивной эрозии металлических поверхностей. Параметры работы экспериментальной установки: диаметр сопла 5 мм, давление сжатого воздуха 3,5 ат, расход воздуха 2,5 м^3/мин. Размеры выработки в образце: диаметр (средний) 32 мм, глубина 70 мм, длительность обработки 1 мин, расход порошка 1 кг/мин.

Пересчет на опытное устройство для испытаний (3 варианта): диаметр пятна очистки 1000 мм, толщина пятна очистки 100 мм, объем выработки 78540 см^3. Вариант № 1: диаметр сопла 10 мм, давление сжатого воздуха 4,5 ат, расход воздуха 12,5 м^3/мин, расход порошка 5 кг/мин, длительность обработки 82 мин. Вариант № 2: диаметр сопла 9 мм, давление сжатого воздуха 4,5 ат, расход воздуха 10 м^3/мин, расход порошка 4 кг/мин, длительность обработки 113 мин. Вариант № 3: диаметр сопла 8 мм, давление сжатого воздуха 4,5 ат, расход воздуха 8 м^3/мин, расход порошка 3 кг/мин, длительность обработки 160 мин. Во время очистки параллельно осуществляется аспирация полости автоклава — вывод вытесняемого и отработанного воздуха вместе с частицами пыли. После очистки со дна автоклава удаляются измельченный нарост и отработанный порошок способом вакуумного пневмотранспорта. Отработанный воздух очищается в циклоне и рукавном фильтре (возможно использование системы аспирации цеха).

Воздуходувный агрегат включает компрессор и вытяжной вентилятор (воздуходувку). При использовании сетей предприятия для снабжения системы сжатым воздухом и создания вакуума этот агрегат не требуется, а осуществляется подключение системы к сетям предприятия. Все узлы и агрегаты системы очистки являются мобильными, имеют незначительные габариты; для соединения применяются гибкие трубопроводы.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ

ГИДРОВИХРЕВОЙ СТРАТИФИКАТОР ВЕНТУРИ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

(✉)
E-mail: davidovtrans@mail.ru

© Д. т. н. **В. Н. Макаров**, д. т. н. **С. Я. Давыдов** (✉), к. т. н. **Н. В. Макаров**, **А. Ю. Матеров**
ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

Работа посвящена разработке гидровихревого стратификатора Вентури и направлена на решение актуальной задачи технологических переделов производства строительных материалов, связанных с измельчением исходных компонентов, повышением степени извлечения фракций заданной крупности и снижением энергоемкости производства. В частности, высокие требования к медианным размерам и дисперсии частиц предъявляются при подготовке исходных компонентов в производстве высокопрочных цементов, огнеупорных материалов и легирующих элементов для композитных материалов и сплавов. Для этих процессов важным условием обеспечения высокого качества готового продукта является использование микро- и наноразмерных частиц крайне жестко детерминированного класса крупности, что не в полной мере можно реализовать существующими и применяемыми традиционными средствами сепарации.

Новизна предлагаемого в данной работе способа стратификации базируется на научно обоснованной и экспериментально подтвержденной гипотезе об уменьшении медианного размера смачиваемой наночастицы, аэрированной каплей воды, с увеличением угловой скорости вращения капли вокруг вектора скорости ее поступательного движения. С использованием этой гипотезы разработан математический аппарат гидровихревой стратификации и обоснованы следующие параметры: геометрические размеры трубы Вентури, аэратора с форсунками, давление воздуха, частота вращения форсунок, угловая скорость вращения капель.

Конструктивно стратификатор Вентури представляет собой трубу Вентури, по которой снизу вверх под давлением воздуха поступает исходный сыпучий материал, представляющий собой отходы основного производства, формируя тем самым так называемый кипящий слой. На определенном участке в трубопроводе установлены гидровихревые форсунки, центробежно распыляющие капли жидкости. Благодаря разработанной математической модели обоснованы геометрические параметры трубы Вентури и аэратора, оснащенного гидровихревыми форсунками, способными формировать такие значения угловой скорости вращения капель жидкости, которые позволят воздействовать только на частицы заданного узкого класса крупности. Эти дисперсные частицы увлекаются распыленными каплями в боковые кольцевидные ниши с последующим поступлением в бункер, а оставшиеся частицы либо осаждаются на дне трубопровода, либо поднимаются в бункер отходов.

Установлено, что при поступательном движении капли жидкости медианный размер смачиваемой частицы карбида кремния равен 6 мкм, а при угловой скорости вращения капли жидкости 10^5 1/с медианный размер равен 0,5 мкм. Построенный математический аппарат позволил спроектировать гидровихревой стратификатор Вентури, в котором наночастицы, двигаясь вертикально вверх в кипящем слое с определенной скоростью и попадая в зону действия аэратора с гидровихревыми форсунками, расслаиваются и поступают в бункера с заранее заданными медианными размерами и дисперсией. Таким образом, ключевым преимуществом стратификатора Вентури по сравнению с другими средствами сепарации является возможность вести сепарацию на таких уровнях крупности (микро- и наноразмеры 0,5–15 мкм) и с такой степенью точности (95–97 % содержания заданной фракции в общей массе отбора по кривой Тромпа), которые технически и технологически недостижимы у аналогов. Это обеспечивается за счет создания условий для гидровихревой коагуляции, когда сепарация частиц обусловлена непосредственным контактом капли жидкости и самой частицы. Селективность сепарации обусловлена комплексом параметров (геометрические параметры трубы Вентури, аэратора и форсунок, угловая скорость вращения капель жидкости и кипящего потока частиц).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СРАВНЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ АНДАЛУЗИТА С ОГНЕУПОРАМИ НА ОСНОВЕ БОКСИТОВ И СПЕЧЕННОГО МУЛЛИТА

(✉)
E-mail: florian.ahouanto@imerys.com

© **Ф. Ахоунто**[1] (✉), **М. Вайссенбахер**[2], **Б. Тузо**[3], **С. Детуф**[1]
[1] Imerys Aluminate S.A., Париж, Франция
[2] Imerys Technology Center, г. Филлах, Австрия
[3] Imerys Technology Center, г. Тяньцзинь, Китай

Андалузит вызывает интерес для применения в огнеупорах как в виде заполнителей, так и в виде тонких порошков. При этом огнеупорный материал может состоять из андалузита полностью, а может содержать его в качестве одного из компонентов. В большинстве случаев андалузит применяют благодаря незначительному изменению его объема при повышенных температурах и высокой термостойкости. Наиболее

интересным свойством андалузита является его уникальная микроструктура после муллитизации, которая обусловливает термомеханические характеристики андалузитовых материалов. Однако воспринимать андалузит только как источник муллита — значит недооценивать этот минерал, хотя он действительно превращается в муллит на 80 % в оптимальных условиях термообработки. Муллитизированный андалузит — это микроструктурный композит, состоящий из кристаллов муллита и обогащенной кремнеземом аморфной фазы. Кристаллы андалузита, в отличие от шамота, спеченного муллита или боксита, не подвергались термообработке и благодаря этому сохраняют очень высокую активность и способность реагировать с окружающими компонентами.

В работе изучены термомеханические свойства формованных и неформованных огнеупоров, содержащих несколько видов андалузитового концентрата разной степени чистоты, а также огнеупоров на основе боксита и спеченного муллита с добавкой андалузитовых материалов. Кроме таких общих характеристик, как пределы прочности при сжатии и изгибе при комнатной температуре, исследовали также высокотемпературные свойства — ползучесть и деформацию под нагрузкой. Результаты показали существенное влияние примесей на образование стеклофазы и ее вязкость при высоких температурах. Выявлено также улучшение ряда показателей, в особенности сопротивления ползучести и деформации под нагрузкой, при введении андалузита в состав огнеупоров на основе боксита или спеченного муллита.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ДИСПЕРСНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ФОСФАТНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ЯЧЕИСТЫХ БЕТОНОВ

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

(✉)
E-mail: uralniist@mail.ru

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

В настоящее время для изготовления фосфатных жаростойких ячеистых бетонов предполагается использование в основном чистых дисперсных наполнителей, таких как шамот, технический глинозем, корунд, оксид титана и их смеси. Однако чистые фосфатные связующие достаточно дороги, а композиции с дисперсными наполнителями, как правило, не способны длительно сохранять подвижность. В этой связи большой интерес представляет снижение себестоимости за счет введения в состав клеев активных дисперсных наполнителей из промышленных отходов, которые увеличивают сроки схватывания связующего за счет нейтрализации ортофосфорной кислоты (ОФК), в том числе за счет увеличения степени перехода Al^{3+} и Cr^{3+} в кислые фосфаты. Одним из возможных путей модифицирования фосфатных материалов является использование недорогих алюмосиликатных материалов — глин и обладающих более высокой химической активностью продуктов их обжига. В качестве наполнителей предлагается использовать отработанный алюмохромовый катализатор нефтехимического производства с удельной поверхностью 4000–4500 см^2/г и содержанием Al_2O_3 70–76 %, а также алюмосиликатные отходы — пыль от фильтров шамотного производства с содержанием Al_2O_3 30–32 %. Выбор дисперсных наполнителей обусловлен тем, что они являются побочными продуктами крупных производств, что положительно характеризует постоянство их физико-механических свойств и химического состава. За счет высокой дисперсности, а также особенностей состава эти материалы достаточно активны по отношению к ОФК.

Известны связующие на основе ОФК и огнеупорной глины (глинофосфатная связка). Однако для формирования связки необходимы нагрев или длительная выдержка глины в ОФК при перемешивании. Ускорить процесс формирования алюмо- и силикофосфатов можно, используя более активное сырье. Пыль от фильтров, как продукт низкотемпературного обжига глины, представляет собой смесь дисперсных частиц шамота и дегидратированной глины, которая реагирует с ОФК без применения помола и нагрева. Присутствие активного глиноземистого компонента обеспечивает быстрое формирование в жидкой фазе глинофосфатной связки.

В процессе исследования сырьевых материалов для фосфатных жаростойких бетонов отмечено, что глина, используемая для производства шамота, содержит меньше Al_2O_3, чем пыль, оседающая на электрофильтрах трубных мельниц. Это объясняется искусственным обогащением пыли на электрофильтрах за счет воздушной классификации частиц шамота при помоле: легкие глинистые частицы, состоящие преимущественно из Al_2O_3, оседают в системе аспирации мельниц, в то время как тяжелые частицы кварцевого песка, также входящего в состав глины, остаются в мельнице.

В настоящее время подобраны составы фосфатных жаростойких ячеистых бетонов на основе дисперсных промышленных отходов. Продолжается работа по изучению физико-механических и теплофизических характеристик полученных материалов, а также их фазового состава. Положительные результаты исследования позволят продолжить разработку технологии фосфатных жаростойких ячеистых бетонов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ЖАРОСТОЙКИЙ ФОСФАТНЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

(✉)
E-mail: uralniist@mail.ru

© К. т. н. **В. А. Абызов**(✉), **Н. Е. Посаднова**
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

Одним из современных направлений повышения эффективности тепловых агрегатов является применение их в футеровке жаростойких теплоизоляционных материалов. Используют преимущественно мелкоштучные огнеупорные изделия (шамотные ультралегковесные и пенокорунд). Их технология чрезвычайно энергоемка, кроме того, она не позволяет получать крупногабаритные изделия. Ячеистые жаростойкие бетоны лишены указанных недостатков. Наиболее высокой температурой применения обладают ячеистые бетоны на основе фосфатных связующих — в интервале 1400–1600 °С.

В УралНИИстромпроекте и Южно-Уральском государственном университете разработана технология изготовления ячеистых жаростойких бетонов, в которой для поризации и твердения бетона используются газовыделение и экзотермия реакции дисперсного металлического алюминия с фосфатными связующими. Получены ячеистые бетоны со средней плотностью 400–1100 кг/м^3 и максимальной температурой применения до 1600 °С.

Значительный научный и практический интерес представляют вопросы расширения сырьевой базы для жаростойкого фосфатного газобетона — поиск новых материалов, пригодных для получения связующих и огнеупорных заполнителей. В качестве наполнителей использовали тонкомолотый шамот, отработанный высокоглиноземистый катализатор нефтехимического производства с удельной поверхностью 3800–4600 см^2/г и содержанием Al_2O_3 70–75 %, а также дисперсные огнеупорные алюмосиликатные отходы — пыль от фильтров производства шамота с содержанием Al_2O_3 не менее 32 %. Отходы дисперсны, не требуют помола, благодаря особенностям своего состава обладают высокой активностью по отношению к ортофосфорной кислоте.

Фосфатную связку для жаростойкого бетона готовили также на основе отходов шамотного производства, путем растворения их в 60 %-ной кислоте и последующего отделения непрореагировавших компонентов декантацией.

Получено жидкое фосфатное связующее алюмосиликофосфатного состава со средней плотностью 1,46–1,48 г/см^3, способное сохранять свои свойства не менее 6 мес. Огнеупорность вяжущей композиции на основе разработанного связующего и высокоглиноземистого катализатора не ниже 1700 °С.

С использованием разработанного связующего, тонкомолотого шамота и шамотного заполнителя фракции мельче 1 мм был получен жаростойкий фосфатный газобетон средней плотностью 500–700 кг/м^3, с пределом прочности при сжатии 1,3–3,0 МПа. Температура применения жаростойкого ячеистого бетона составляет 1400–1500 °С. Замена шамота корундовым заполнителем обеспечивает повышение температуры применения до 1500–1600 °С. В настоящее время проводятся работы по совершенствованию технологии и изучению жаростойких свойств ячеистого фосфатного бетона.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ГЛИНОЗЕМИСТЫЕ ВЯЖУЩИЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ДОБАВКАМИ ШЛАКА ФЕРРОТИТАНА И СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ПОЛИКАРБОКСИЛАТОВ

(✉)
E-mail: uralniist@mail.ru

© К. т. н. **В. А. Абызов**(✉), **С. Н. Черногорлов**
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия

В настоящее время для получения легких и ячеистых жаростойких бетонов с температурой применения 1100–1300 °С используют глиноземистые цементы и жидкостекольные композиции. Более огнеупорные фосфатные связующие и высокоглиноземистый цемент применять в данном температурном интервале нецелесообразно. Глиноземистый цемент отличается быстрым твердением и высокой прочностью, однако склонен к сбросу прочности в 14–28 сут твердения. Известно, что менее склонны к снижению прочности цементы с меньшей активностью (менее тонкого помола или с пониженным содержанием CA). Введение глиноземистых и высокоглиноземистых промышленных отходов (отходов производства корунда, отсевов носителя высокоглиноземистого катализатора) обеспечивает снижение содержания моноалюмината кальция, повышает огнеупорность глиноземистого цемента и существенно уменьшает его себестоимость.

В работе в качестве добавки применяли две разновидности шлака алюминотермической выплавки ферротитана — продукты плавленые глиноземистые ППГ-65 (содержание Al_2O_3 не менее 65 %) и ППГ-65К (разновидность, обогащенная CaO) по ТУ 0798-069-00186482–2011 производства Ключевского завода ферросплавов. Минеральный состав титаноглиноземистого шлака представлен огнеупорными соединениями — титанистым бонитом $CaO{\cdot}6(Al,Ti)_2O_3$, перовскитом $CaO{\cdot}TiO_2$, небольшим количеством корунда, CA и CA_2. Это определяет его высокую огнеупорность в

зависимости от минерального состава — в интервале 1680–1770 °С.

Добавки ППГ-65 и ППГ-65К вводили в глиноземистый цемент ГЦ 50 (Пашийский цементно-металлургический завод) и Secar38 (Kerneos, Франция). Тонкость помола добавок была выше, чем у глиноземистого цемента, — не менее 3600 см^2/г. Для предотвращения снижения прочности, вызванного введением шлака, менее активного, чем глиноземистый цемент, применяли водоредуцирующие добавки на основе эфиров поликарбоксилатов (PCE). Наилучшие результаты достигнуты при использовании Melflux 1641F, Melflux 2641F (производства BASF). Предел прочности модифицированного глиноземистого цемента к 3 сут достигает 35–45 МПа, к 7 сут 45–50 МПа. Установлено, что при оптимальных соотношениях исходных компонентов у вяжущего не происходит снижения прочности в 14–56 сут твердения и рост прочности продолжается. Это объясняется тем, что процессы перекристаллизации гексагональных гидроалюминатов в кубические происходят под влиянием добавок медленнее.

Разработанное глиноземистое вяжущее имеет нормальные сроки схватывания (начало схватывания не ранее 45 мин), марку не ниже ГЦ 40. Остаточная прочность жаростойкого бетона на шамоте после обжига при 800 °С при использовании разработанного вяжущего увеличивается на 20–30 %. С его использованием были выпущены две опытные партии сухих смесей — на тяжелом (шамот) и легком (вермикулит) заполнителях, используемых для получения жаростойкого бетона. В настоящее время проводятся испытания в промышленных условиях.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

МУЛЛИТОКОРУНДОВАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ С КВАРЦЕСОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКОЙ

(✉)
E-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© К. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **Л. К. Савина** (✉), **Л. М. Щербак**, **А. С. Тинигин**
АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

Одним из наиболее эффективных способов формирования муллитовой фазы в структуре муллитокорундовых неформованных огнеупоров в процессе эксплуатации является введение в состав сухих смесей кварцесодержащих компонентов, которые обеспечивают повышение текучести бетона и сокращение срока его твердения.

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология изготовления муллитокорундовой бетонной смеси с активной кварцесодержащей добавкой производства Украины. Установлено, что частичная замена высокоглиноземистого цемента на активную кварцесодержащую добавку в муллитокорундовой бетонной смеси обеспечивает улучшение структурно-реологических характеристик бетона, его удобоукладываемости и прочностных свойств.

Разработанная муллитокорундовая бетонная смесь с кварцесодержащей добавкой характеризуется следующими показателями: массовая доля Al_2O_3 более 72,0 %, CaO 4–5 %, Fe_2O_3 менее 1,0 %; предел прочности при сжатии образцов бетона после 3 сут твердения и термообработки при 110 °С 87 МПа. Муллитокорундовая бетонная смесь рекомендуется для футеровки тепловых агрегатов и изготовления изделий сложной конфигурации при температуре службы до 1550 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КЕРАМИЧЕСКИЕ ОБОЛОЧКОВЫЕ ФОРМЫ ДЛЯ ЛИТЬЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

(✉)
E-mail: ogmet@uecrus.com

© К. т. н. **Т. Ф. Баранова**[1] (✉), **Н. Н. Петерс**[1], **С. И. Полянский**[1], **В. А. Михайлов**[1], **М. А. Горбаненко**[2]
[1] АО «ОДК» Производственный комплекс «Салют», Москва, Россия
[2] ООО «Технокерамика», дер. Верховье Калужской обл., Россия

Надежность и долговечность газовых турбин при производстве газотурбинных двигателей решается за счет применения жаропрочных никелевых сплавов. Для сокращения расходов на весь жизненный цикл двигателя необходимо постоянно улучшать и удешевлять технологический процесс изготовления его деталей (например, литых лопаток). Надежность литых лопаток зависит от их качества, которое определяется (кроме типа используемого металлического сплава) технологическим процессом их литья в керамические оболочковые формы, в основном из белого электрокорунда. Литейные формы должны обеспечивать получение качественных отливок с высокой размерной точностью.

В серийной послойной технологии изготовления форм по выплавляемым моделям имеются две основных операции с применением огнеупорного материала: приготовление суспензии для нанесения слоев керамического покрытия и обсыпка каждого слоя покрытия. Состав суспензии: гидролизованный этилсиликат (исходное сырье ЭТС-40, ГОСТ 26371) и наполнитель из электрокорундовых порошков (или из дистен-силлиманитового концентрата) по ТУ 3988-075-00224450–99, ГОСТ 28818 и ТУ У 14-10-017–98. Основным производителем электрокорундовых порошков является АО «Русал», а дистен-силлиманитового концентрата — Украина. Для расширения возможности

использования электрокорундовых порошков других производителей проведены технологические исследования при изготовлении литейных форм с применением электрокорундовых порошков производства ООО «Технокерамика», Россия.

Для изготовления суспензии использовали порошки фракций F 1200, F 360 и F 280, основной фазой которых, как и в серийных порошках, является α-Al_2O_3. Для обсыпки слоев керамического покрытия использовали порошки F 70 и F 36. При изготовлении литейных форм из опытных порошков полностью сохранены технологические параметры серийного процесса их получения и технические свойства литейных форм. Прочность материала опытных форм, предназначенных для литья лопаток равноосной структуры, 124–146 кг/см^2, а для серийных 115–132 кг/см^2. Материал форм для литья лопаток направленной структуры имел прочность 190–270 кг/см^2, а у серийных форм 98–133 кг/см^2.

Формы испытаны при литье деталей равноосной и направленной структур из никелевых сплавов, содержащих легирующие химически активные добавки металлов Cr, Re, W, Mo, Ti, Co и др. Полученные отливки по химическому составу и механическим свойствам (кратковременная и длительная прочность) соответствовали применяемым сплавам ЖС6У-ВИ, ВЖЛ12У-ВИ — равноосная структура, ЖС26-ВИ и ЖС32-ВИ — направленная структура, что отвечает требованиям нормативных документов ОСТ и ТУ. Все отливки, изготовленные в опытных и серийных формах, прошли технический контроль на металлургические дефекты. Количественные значения дефектов практически одни и те же как на опытных отливках, так и на серийных.

Таким образом, отливки деталей из жаропрочных никелевых сплавов, выплавленные в литейных керамических формах из электрокорундовых порошков ООО «Технокерамика», соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к авиационным деталям газотурбинных двигателей. По результатам проведенных работ электрокорундовые порошки, выпускаемые ООО «Технокерамика», предложены для серийного производства турбинных лопаток и других деталей из жаропрочных сплавов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

SiC–Si-ПОКРЫТИЯ С ДОБАВКАМИ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДОВ ZrB_2 И HfB_2 ДЛЯ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

(✉)
E-mail: nikbardin@mail.ru

© **Н. Г. Бардин**[1] (✉), д. т. н. **Ю. И. Кошелев**[1], **А. А. Швецов**[1], **А. В. Кузнецов**[1], д. т. н. **Н. А. Макаров**[2]

[1] АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», Москва, Россия

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

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) имеют уникальные физико-механические и теплофизические характеристики, что делает их практически безальтернативными материалами во многих областях применения, таких как авиационно-космическая отрасль, оборудование для получения и исследования высокотемпературных материалов, машиностроение и т. д. Тем не менее использование УУКМ в высокотемпературной кислородсодержащей атмосфере крайне ограничено вследствие начала их активного окисления при температурах выше 500 °С. Объемное силицирование в значительной степени проблемы не решает, поэтому возникает необходимость в поверхностной модификации УУКМ для защиты углеродной составляющей материала от окисления. Повышение стойкости к окислению углерод-углеродных материалов в кислородсодержащей атмосфере при температурах выше 1400 °С возможно благодаря поверхностному силицированию шликерно-обжиговым методом, в результате чего на композите формируется плотный слой состава SiC–Si, который защищает УУКМ от окисления в воздушной атмосфере до температур 1600–1700 °С. Для дальнейшего повышения температуры эксплуатации УУКМ (> 1700 °С) необходимо добавление в шликерную суспензию порошков тугоплавких боридов циркония или гафния для получения на УУКМ покрытия системы *Me*B_2–SiC–Si. При работе такого покрытия в воздушной атмосфере при высоких температурах на его поверхности образуется оксидная пленка, в состав которой входят тугоплавкие оксиды и ортосиликаты циркония или гафния, препятствующая дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала.

В работе шликерно-обжиговым методом были получены покрытия систем ZrB_2–SiC–Si и HfB_2–SiC–Si на УУКМ со схемой армирования 4D-L. Выявлено, что для образования на 4D-L-УУКМ бездефектных покрытий ZrB_2–SiC–Si и HfB_2–SiC–Si с содержанием в них боридов порядка 45–50 об. % и микротвердостью до 13 ГПа необходимо применение шликерной суспензии вязкостью около 280 мПа·с с содержанием в ней дисперсной фазы состава 50 мас. % *Me*(Zr, Hf)B_2 + 30 мас. % Si + 20 мас. % C. Обнаружено, что для достижения максимальной микротвердости покрытий ZrB_2–SiC–Si и HfB_2–SiC–Si (13 ГПа) необходимо нанесение на поверхность УУКМ промежуточного подслоя SiC–Si толщиной 40–50 мкм.

Проведены испытания окислительной стойкости УУКМ с покрытиями системы *Me*(Zr, Hf)B_2–SiC–Si в среде статичного и потоке диссоциированного воздуха на плазмотроне. Введение в исходную шликерную суспензию добавок тугоплавких боридов циркония и гафния зна-

чительно повышает стойкость УУКМ к окислению в воздухе при высоких температурах: скорость потери массы материала с покрытиями ZrB_2–SiC–Si и HfB_2–SiC–Si при 1600 °С ниже на 3 порядка, а энергия активации окисления выше более чем в 2,5 и 3,2 раза, чем у несилицированного УУКМ и объемно-силицированного углеродного композита соответственно. Разницы в окислительной стойкости материалов с такими типами покрытий практически нет. Испытания в потоке диссоциированного воздуха на плазмотроне показали, что при температуре 2000 °С и длительности испытания 800 с покрытие HfB_2–SiC–Si сохранило свою целостность и состав, снижения массы образцов с нанесенным слоем не наблюдалось, а их линейные размеры немного увеличились за счет образования оксидной пленки на поверхности.

Полученные результаты позволяют рекомендовать покрытия составов ZrB_2–SiC–Si и HfB_2–SiC–Si на УУКМ в качестве защитных от окисления в среде диссоциированного воздуха при температурах выше 1700 °С.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НЕФОРМОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ КОВДОРСКОГО ГОКа

(✉)
E-mail:
belog_oa@chemy.kolasc.net.ru

© К. т. н. **О. А. Белогурова** (✉), **М. А. Саварина**, **Т. В. Шарай**
ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева» — обособленное подразделение ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты Мурманской обл., Россия

Технология обогащения комплексных железных руд Ковдорского месторождения предусматривает последовательное выделение железорудного (магнетитового), апатитового и бадделеитового концентратов. Состав отходов обогатительного производства, мас. %: форстерит 38–48, кальцит 21–30, флогопит 10–11, неизвлеченная часть основных продуктов. Перспективы развития предприятия связаны с увеличением полноты и комплексности извлечения полезных компонентов и получением новых видов продукции, одним из которых является форстерит.

Цель работы — исследование форстеритового концентрата, полученного из отходов обогатительного производства Ковдорского ГОКа, для изготовления неформованных огнеупоров. Химический соостав форстеритового концентрата, мас. %: MgO 43–48, SiO_2 33–39, FeO 4,4–5,3, Fe_2O_3 0,8–5,9, CaO 0,6–2,4, $\Delta m_{прк}$ 0,1–1,5. Основные технологические этапы получения бетона: в шихту вводили магнийфосфатную связку, перемешивали и укладывали в форму. После твердения в течение 2 сут образцы обжигали при 450–1200 °С, затем определяли их свойства: плотность, изменение объема и прочность при сжатии. Бетон из сырого форстеритового концентрата обладал плотностью до 1450 кг/м^3 и пределом прочности при сжатии до 1,5 МПа; после обработки бетона при 450 °С его предел прочности при сжатии снизился до 0,8 МПа. У бетона из брикета эти показатели составили соответственно 2230 кг/м^3 и 12,0 МПа (25 °С), 2060 кг/м^3 и 15 МПа (450 °С).

Далее исследование продолжили с шихтой на основе брикета двух составов, мас. %: состав 1 — форстеритовый концентрат фракции мельче 0,2 мм 60 %, мельче 0,063 мм 15 %, бой магнезитовых изделий 25 %; состав 2 — соответственно 50, 15 и 35 %. Температура первоначального обжига брикета влияет на изменение объема после термообработки в диапазоне 600–1000 °С. У образцов из брикета, обожженного при 1300 °С, изменение объема составляет 1,8 %, тогда как у образцов из брикета, обожженного при 1400 °С, 0,5 %. Для получения зависимости свойств бетона от количества тонкой фракции в шихте использовали брикеты составов 1 и 2 при следующем соотношении фракций, мас. %: <3 мм 80 и <0,063 мм 20; <3 мм 70 и <0,063 мм 30; <3 мм 60 и <0,063 мм 40; <3 мм 50 и <0,063 мм 50. Диапазон термообработки бетона от 25 до 1200 °С.

Бетон из брикета состава 1 в большей степени спекается при 1200 °С, чем из брикета состава 2; изменение объема в первом случае достигает 22 %, во втором 3,6 %. Вероятно, это связано с меньшим количеством оксида магния, который дополнительно введен в форстеритовый концентрат при изготовлении брикета. В состав шихты для бетона из брикета состава 1 рекомендуется вводить от 20 до 30 мас. % фракции мельче 0,063 мм, так как при большем ее количестве увеличиваются объемные изменения при 1100 °С и происходит резкий скачок спекания при 1200 °С. Шихта для получения бетона из брикета состава 2 должна содержать до 40 % фракции мельче 0,063 мм, так как при этом получены высокие показатели прочности и плотности, а уменьшение объема при 1200 °С не так резко выражено.

По результатам исследований был подобран зерновой состав шихты для бетона, найдено соотношение заполнителя и магнийфосфатной связки, показано влияние состава брикета и температуры термообработки образцов из брикета на физико-технические свойства бетона. Построены графики изменения объема и прочности бетона после термообработки в зависимости от состава брикета. Получены бетоны со следующими характеристиками: плотность 2170–2260 кг/м^3, предел прочности при сжатии до 49 МПа (при 25 °С), изменение объема после термообработки при 450–1000 °С 1–2 %.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПРИМЕНЕНИЕ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА СО СТРУКТУРИРОВАННЫМ РАБОЧИМ СЛОЕМ ДЛЯ СВЕРЛЕНИЯ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: sc@deltaplant.ru, av_bel@bk.ru

© Д. х. н. **А. В. Беляков**[1], **С. И. Церман**[2] (✉)
[1] ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Москва, Россия
[2] ООО «Дельта» группы компаний «Адель», Москва, Россия

Сверление относится к наиболее интенсивным операциям механической обработки хрупких неметаллов полусухим и сухим способами. Режущий слой должен выдерживать высокие механические и термические нагрузки и обеспечивать удаление продуктов резания из рабочей зоны. Для сверления средних и крупных отверстий в материале высверливают цилиндрический керн при помощи кольцевого сегментного сверла. Жесткие условия эксплуатации сверл обусловливают высокие требования к материалам для изготовления сегментов. Это требования к алмазным режущим зернам по статической и динамической прочности и термостойкости, по прочности, твердости, теплопроводности и удержанию алмазов металлической матрицей сегментов. Важны также доступность материалов и их низкая цена.

В процессе сверления вся поверхность режущего слоя находится в постоянном и непрерывном контакте со всей поверхностью отверстия в образце. В данном случае трудно говорить о цикличности воздействия, т. е. о повторяющихся переменных нагрузках. Однако режущий слой состоит из цепочек единичных резцов-алмазов, каждый из которых срезает свою стружку с огнеупора, и это можно условно считать низшим уровнем цикличности взаимодействий в зоне резания. При сегментной конструкции режущего слоя свою долю цикличности (высшего уровня) в образование стружки вносит каждый сегмент. В предыдущих исследованиях для повышения эффективности обработки на операциях резки и шлифования были рассмотрены структурированные сегменты, разделенные на отдельные алмазные агрегаты с «твердой» матрицей, связанные между собой «мягкой» безалмазной матрицей. Также и при сверлении, «раздробив» сегменты на отдельные алмазные агрегаты (фрагменты, режущие модули), обеспечивается снятие стружек отдельно каждым из алмазных фрагментов (средний уровень цикличности). При такой конструкции сегментов под их структурой понимают количество агрегатов в сегменте, концентрацию алмазов в агрегатах, составы алмазной и безалмазной связок. Значение этих параметров выбирают в зависимости от свойств обрабатываемых материалов, конструктивных параметров сверлильной установки и интенсивности нагрузки на сверло.

Обобщение опыта механической обработки структурированным алмазным инструментом позволило сделать вывод, что с точки зрения конструкции инструмента эффективна двухступенчатая классификация по обрабатываемости огнеупорных материалов: легкообрабатываемые и труднообрабатываемые. Это позволило предложить две конструкции структурированного инструмента с оптимизированными параметрами. Для тестирования различных материалов предложена несложная лабораторная методика определения статического критерия обрабатываемости по аналогии с оценкой горных пород. Методика основана на склерометрических измерениях. Это подтверждено данными по обработке ряда материалов: горных пород, огнеупоров, керамики.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ЗАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

(✉)
E-mail: petr.gudovskikh@imerys.com

© **П. С. Гудовских**[1] (✉), **Кр. Вохмаер**[2], **Кр. Парр**[3], **М. Цеписдин**[4], **Б. Тузо**[5]
[1] ООО «Имерис Алюминейтс», Санкт-Петербург, Россия
[2] Imerys Aluminate GmbH, г. Оберхаузен, Германия
[3] Imerys Aluminate S.A., Париж, Франция
[4] Imerys Technology Center, г. Лион, Франция
[5] Imerys Technology Center, г. Тяньцзинь, Китай

Огнеупорные бетоны для футеровки сталеразливочных ковшей, как правило, представляют собой высокоплотные материалы и обладают устойчивостью к воздействию высоких температур, жидкого металла и шлаков. С другой стороны, высокая плотность вызывает также и высокую теплопроводность материалов, что приводит к повышенным потерям тепла через футеровку ковша. Обычно матрица огнеупорного бетона наиболее уязвима к воздействию расплава. Поэтому необходимо выяснить, действительно ли следует использовать только высокоплотные заполнители в огнеупорных бетонах для футеровки сталеразливочных ковшей. Введение более пористых заполнителей позволяет получить бетоны с меньшей плотностью, что, в свою очередь, приведет к снижению массового расхода материала и уменьшению тепловых потерь. В то же время и термомеханические свойства, и устойчивость к воздействию расплавов остаются важнейшими параметрами при выборе оптимального материала для футеровки ковша.

Поскольку положительное влияние систем на основе алюминатов кальция и магния на шлакоустойчивость матрицы огнеупорных бетонов уже достаточно хорошо изучено, исследовали влияние микропористых заполнителей на основе алюминатов кальция и магния на свойства шпинелесодержащих бетонов. Показано, что заполнители марки MagArmour на основе системы оксидов Al_2O_3–CaO–MgO могут быть успешно применены в огнеупорных бетонах для футеровки сталеразливочных ковшей.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2 НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

(✉)
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

© К. т. н. **В. А. Дороганов** (✉), к. т. н. **Е. А. Дороганов**, **О. В. Гавшина**

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», кафедра технологии стекла и керамики, Белгород, Россия

Сочетание оксидов Al_2O_3, ZrO_2 и SiO_2 позволяет получить матричные системы с совокупными свойствами материалов (высокая плотность и огнеупорность, стойкость к агрессивным средам и т. д.) и создать огнеупорные композиты с набором уникальных свойств. Эти материалы получают обычно плавлением исходного сырья, содержащего эти оксиды, при высоких температурах. Авторами разработаны и исследованы огнеупорные композиты с использованием искусственного керамического вяжущего (ИКВ), полученного на основе материалов системы Al_2O_3–ZrO_2–SiO_2. В качестве исходного сырья для синтеза ИКВ использовали бой бадделеитокорундовых изделий на основе бакора-33 (содержание ZrO_2 не менее 33 %). ИКВ получали мокрым помолом в шаровой мельнице периодического действия с постайдийной догрузкой материала по технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). В результате было получено ИКВ, характеризующееся дилатантным характером течения, плотностью 2900 кг/м^3 и влажностью 15–16 %. После термообработки при 1300 °С образцы на основе ИКВ бакора-33, полученные методом литья, характеризовались открытой пористостью не более 0,5 %, кажущейся плотностью 3200 кг/м^3 и пределом прочности при сжатии 230–240 МПа. На основе полученного ИКВ были разработаны и исследованы составы огнеупорных композиционных материалов, полученных методами литья, вибропрессования и пластического формования. В качестве заполнителя использовали полифракционный порошок на основе бакора-33 оптимального зернового состава.

При использовании технологии литья были изучены составы, содержащие 10–40 % заполнителя и 60–90 % ИКВ; формовочная влажность при этом составляла 8–14 %. Образцы после обжига при 1300 °С характеризовались кажущейся плотностью 3000–3200 кг/м^3, открытой пористостью 10–15 % и пределом прочности при сжатии 150–200 МПа. Применение метода вибропрессования позволило увеличить концентрацию заполнителя до 50–80 %; формовочная влажность при этом снизилась до 3–7 %. После обжига при 1300 °С образцы характеризовались кажущейся плотностью 3100–3200 кг/м^3, открытой пористостью 9–13 % и пределом прочности при сжатии 130–180 МПа. Отличительной особенностью пластического способа является использование в составе формовочной массы пластифицирующей добавки в виде огнеупорной глины в количестве 9–15 %; формовочная влажность при этом составляла 9–11 %. Образцы, содержащие 50–70 % заполнителя и 21–35 % ИКВ на основе бакора-33, формовали под давлением 0,5–0,75 МПа в зависимости от состава. После обжига при 1300 °С образцы характеризовались кажущейся плотностью 2800–2900 кг/м^3, открытой пористостью 15–17 % и пределом прочности при сжатии 50–70 МПа.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны составы огнеупорных композиционных материалов бадделеитокорундового состава на основе боя бакора-33, полученных разными способами формования. Разработанные материалы могут быть использованы в различных отраслях промышленности.

* * *

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

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЗАГЛУБЛЕНИЕ СВЕРХЗВУКОВОЙ ГАЗОПОРОШКОВОЙ НЕРАСЧЕТНОЙ СТРУИ В ШЛАКОВЫЙ РАСПЛАВ

(✉)
E-mail: orien.steel@mail.ru

© К. т. н. **Г. А. Дорофеев**[1] (✉), к. т. н. **Р. Д. Куземко**[2], к. т. н. **В. О. Синельников**[3], **А. М. К. Аль-Хабуби**[2]

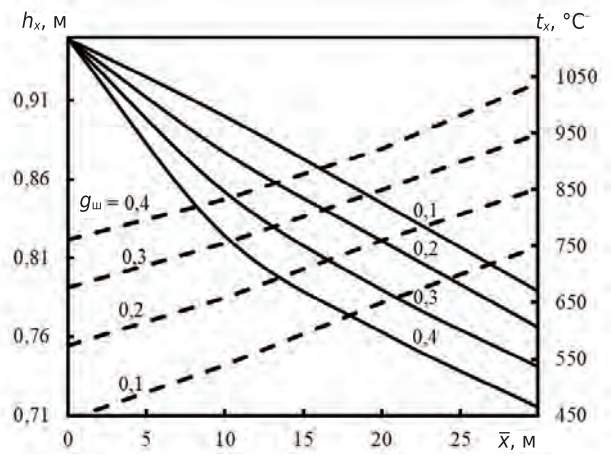
[1] ОРИЕН ТЕХНОЛОДЖИ, г. Тула, Россия
[2] Приазовский государственный технический университет, кафедра промышленных теплоэнергетических установок и теплоснабжения, г. Мариуполь, Украина
[3] «AGH» Научно-технический университет, кафедра формовочных материалов, технологий формы и литья цветных металлов, Краков, Польша

В развитии теории взаимодействия струи с расплавом выдающуюся роль сыграли многие исследователи (И. Г. Казанцев, Л. М. Ефимов, Е. Д. Хмелевская, Б. Л. Марков, В. И. Баптизманский и другие). Однако в настоящее время в кислородно-конвертерном процессе успешно развиваются и другие технологии взаимодействия нереагирующих струй с расплавом. Например, использование технологии раздува конечного шлака позволяет увеличить стойкость футеровки примерно в 10 раз. По современным представлениям считается, что все истекающие струи всегда являются сверхзвуковыми нерасчетными. Последнее время эти струи являются и четырехфазными — вместе с азотом вдувается огнеупорный порошок, из полости конвертера — шлак и газ.

Цель исследования — численное моделирование заглубления сверхзвуковой нерасчетной газопорошковой струи в шлаковый расплав с учетом диссипативных процессов в ударных волнах и скачках уплотнения, а также присоединение струй конвертерного газа со шлаком с разной температурой.

Математическая модель включает примерно 50 уравнений, которые решаются совместно и позволяют учесть температуру несущего газа t_0, концентрацию порошка μ, присоединенную массу газа g, присоединенную массу шлака $g_ш$, температуру в полости конвертера $t_г$, коэффициенты ψ отставания частиц порошка от несущего газа и шлака $ψ_ш$, отношение диаметров сопла $D_1/D_{кр}$, степень нерасчетности n, давление торможения p_0. Расчетными параметрами газопорошковой струи являются присоединенная масса g, скорость w_{12}, плотность $ρ_{12}$, мощность N_{12} в выходном сечении сопла, а также параметры в произвольном сечении струи xx.

В качестве примера на рисунке показано, что присоединение шлака к струе тормозит ее и глубина внедрения струи h_x с увеличением $g_ш$ снижается. Расчеты показали, что, например, если $g_ш$ увеличивается от 0,1 до 0,4, то на расстоянии x = 25 глубина h_x проникновения струи в расплав уменьшается от 0,82 до 0,72 м. Глубину проникновения четырехфазной струи в шлак (сечение xx) рассчитывали, используя уравнения для определения импульса I_x, скорости газопорошковой струи w_x, присоединенной массы g из полости конвертера и степени нерасчетности n. При этом задавались параметрами, которые указаны в исходных данных рисунка. Использование модели позволяет рассчитать параметры струи в произвольном сечении xx: температуру t_x, плотность $ρ_x$, скорость w_x, мощность N_x, импульс i_x, заглубление в расплав h_x, диаметр лунки D_x. Это представляет большой научно-технический интерес при освоении технологии раздува шлака в кислородном конвертере.



Влияние $g_ш$ на h_x (–) и изменение t_x (- - -) по длине струи $\bar{x}$ при разном значении $g_ш$. Исходные данные: μ = 0,3 кг/кг; Ψ = 0,8; $Ψ_ш$ = 0,8; $V_н$ = 100 м³/мин; $d_{кр}$ = 32 мм; d_1 = 49 мм; m_2 = 37,5 кг/мин; $ρ_н$ = 1,25 кг/м³

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ

(✉)
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

© **С. В. Зайцев**, к. т. н. **Е. А. Дороганов**, к. т. н. **В. А. Дороганов** (✉)
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», кафедра технологии стекла и керамики, Белгород, Россия

При комплексном воздействии высоких температур, химически агрессивных сред, эрозии твердыми частицами и электрическим током известные материалы во многих случаях не могут обеспечить долговечность конструкций, из которых они изготовлены. Среди неметаллических тугоплавких соединений, являющихся основой обширного класса материалов со специальными физическими свойствами, видное место занимает карбид кремния. Из-за своей высокой механической прочности и абразивоустойчивости в широком интервале темпера-

тур SiC получил большое распространение при производстве карбидкремниевых огнеупоров. Эти огнеупоры характеризуются улучшенными физико-механическими свойствами и долговечностью, а также небольшой усадкой, повышенной механической прочностью, сопротивлением деформации при высокой температуре, обусловленным отсутствием полиморфных превращений, малым ТКЛР и высокой теплопроводностью. Карбидкремниевые огнеупоры в основном изготавливают из зернистых полусухих или пластичных масс методами прессования, трамбования или протяжки. Один из перспективных методов их получения — керамобетонная технология на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ) карбида кремния.

В качестве исходных материалов для получения карбидкремниевых огнеупоров использовали полидисперсный порошок черного карбида кремния (заполнитель) и ИКВ на основе SiC (вяжущее), характеризующееся тиксотропно-дилатантным характером течения, плотностью 2400–2450 кг/м^3 и влажностью 16–17 %. При формовании образцов использовали методы литья и пластический, а также статический метод прессования с последующим обжигом при 1300 °С. При использовании метода литья образцы получали из формовочных масс, состоящих из 15–30 % полидисперсного заполнителя и 70–85 % ИКВ карбида кремния. После термообработки образцов из анализа их основных физико-механических характеристик были выявлены оптимальные составы, которые характеризовались открытой пористостью 21–22 %, кажущейся плотностью 2300–2400 кг/м^3 и пределом прочности при сжатии 50–60 МПа. При переходе от способа литья к статическому удалось увеличить количество заполнителя до 40–70 %, а содержание вяжущего снизить до 30–60. После обжига образцы оптимального состава обладали улучшенными физико-механическими характеристиками по сравнению с образцами, полученными методом литья: открытая пористость 18–20 %, кажущаяся плотность 2400–2500 кг/м^3 и предел прочности при сжатии 70–80 МПа. При использовании пластического метода формования образцов их состав содержал 50 % заполнителя, 10–40 % ИКВ SiC; для придания пластических свойств в формовочную массу вводили 10–50 % огнеупорной глины. Анализ основных физико-механических характеристик образцов после обжига выявил наилучшие составы, которые характеризовались открытой пористостью 20–22 %, кажущейся плотностью 2300–2350 кг/м^3 и пределом прочности при сжатии 45–55 МПа.

Таким образом, установлена возможность получения различными способами формования композиционных материалов на основе карбида кремния с использованием ИКВ при температуре обжига не выше 1300 °С в окислительной среде.

* * *

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

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОСТОЙКОГО ШАМОТНОГО БЕТОНА СО СТОЙКИМ К ЩЕЛОЧНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ЗАЩИТНЫМ СЛОЕМ

© **П. Зданявичус**[1], д. т. н. **В. Антонович**[1], д. т. н. **Я. Щерба**[2], д. т. н. **Р. Стонис**[1](✉), д. т. н. **Р. Борис**[1]
(✉) E-mail: rimvydas.stonys@vgtu.lt
[1] Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс, Литва
[2] AGH «Научно-технический университет», Краков, Польша

В работе исследовали среднецементный жаростойкий бетон с шамотными заполнителями и добавкой на основе SiO_2. Установлено, что щелочная стойкость такого бетона, определенная методом тигля, более 20 циклов. Результаты исследований показали, что образовавшийся при высоких температурах в результате взаимодействия солей щелочи (K_2CO_3) с бетоном поверхностный защитный слой эффективен в диапазоне 1000–1200 °С. СЭМ- и ЭДС-исследования показали, что толщина слоя составляет около 900 мкм, в нем равномерно распределены калий (~24,5 %), силиций (~15,0 %) и алюминий (~18,5 %).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА СУШКИ И ОБЖИГА ПОРИСТЫХ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

© К. т. н. **Р. В. Зубащенко**(✉), **Н. В. Бувайлик**, **А. И. Новиков**
(✉) E-mail: zroman7777@mail.ru
ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

Для производства широко применяемых алюмосиликатных теплоизоляционных изделий используют метод введения выгорающих добавок или пенометод. Свойства этих изделий соответствуют требованиям ГОСТ 5040–2015, в котором изделия, имеющие волокнистое строение, отсутствуют. Однако известно, что такие материалы обладают высокой термостойкостью.

В данной работе оптимизировали процесс сушки и обжига сырца, представляющего систему пористый корундовый заполнитель – алюмосиликатное стекловолокно – глина, в которой волокна упрочнены неорганической связкой (огнеупорная глина), незначительно снижающей пористость и тепловое сопротивление волокнистого материала (пат. 2643375 РФ). Сырец формовали методом вибропрессования

и термообрабатывали в промышленных условиях в туннельном сушиле и малогабаритной туннельной печи. Определяли зависимость остаточной влажности сырца от периодичности проталкивания вагонеток и температуры сушки, а также зависимость физико-химических свойств от режима обжига продукции. Оптимизацию режима обжига проводили, опираясь на лабораторные данные кинетики спекания материала. В результате был подобран оптимальный график сушки и обжига, разработана схема садки сырца, установлены оптимальные температурный и гидравлический режимы работы тепловых агрегатов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КОРУНДОВЫЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ИЗДЕЛИЯ И ПОРИСТЫЙ ЗАПОЛНИТЕЛЬ КОРУНДОВОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО

(✉)
E-mail: zroman7777@mail.ru

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

ЗАО «ПКФ «НК» освоило производство целого ряда алюмосиликатных и корундовых теплоизоляционных изделий. Разработанные изделия имеют низкую и длительно не меняющуюся теплопроводность, достаточную механическую прочность, необходимую огнеупорность и характеризуются постоянством свойств при высоких температурах. К наиболее высокотемпературным из них можно отнести корундовые теплоизоляционные изделия марок КТ-1,1 и КТ-1,3 (ГОСТ 5040–2015).

Известно, что в традиционной технологии производства корундовых легковесных изделий сырьем служат глинозем, мел и опилки. Изделия формуют методом литья, сушат и обжигают при 1480–1540 °С. Корундовые легковесные изделия в ЗАО «ПКФ «НК» производят методом выгорающих добавок на основе гидравлического вяжущего. Фазовый состав выпускаемых легковесных изделий аналогичен составу традиционных изделий и представлен корундом, а также гексаалюминатом кальция. Свойства выпускаемых легковесных изделий не уступают свойствам изделий, которые производят по традиционной технологии, и соответствуют требованиям ГОСТ 5040–2015. Технология характеризуется низким уровнем брака.

Производимые ЗАО «ПКФ «НК» изделия достаточно широко применяются в металлургической промышленности. В частности, корундовые теплоизоляционные изделия КТ-1,1 поставляются с 2008 г. для футеровки арматурного слоя вакуум-камер и установок металлизации цеха окомкования и металлизации ОЭМК. Изделия марки КТ-1,3 поставляются на НЛМК. Эти изделия использовали также для футеровки безмуфельной электрической печи Металлургического завода «Электросталь». Кроме того, теплоизоляционный материал применяют в качестве пористого заполнителя.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВИБРОПРЕССОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЙ

(✉)
E-mail: zroman7777@mail.ru

© К. т. н. **Р. В. Зубащенко**[1] (✉), **М. А. Павлюшин**[2]
[1] ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия
[2] ЗАО «Теплохиммонтаж», г. Старый Оскол, Россия

В настоящее время в качестве теплоизоляционных материалов для футеровки тепловых агрегатов широко применяют изделия на основе муллитокремнеземистого стекловолокна, обладающие улучшенными теплоизоляционными свойствами. Такие изделия удобно применять в виде матов, плит, штучных изделий и др. Однако они характеризуются малой механической прочностью. Прочные изделия на основе муллитокремнеземистого волокна могут быть получены методом вибропрессования с последующим обжигом сырца. Известно, что волокна могут образовывать высокопористые композиции, в которых они упрочнены огнеупорной глиной, незначительно снижающей пористость и тепловое сопротивление волокнистого материала. В эту массу добавляли пористый заполнитель корундового состава. Структура с огнеупорным заполнителем благоприятна с точки зрения усадочных процессов при воздействии высоких температур. Из-за трудностей получения гомогенного материала при сухом смешивании использовали шликерную технологию, основанную на шликерной пропитке муллитокремнеземистого стекловолокна. Термостойкость таких изделий кратно превышает термостойкость, например, ячеистой корундовой керамики.

Исследуемые изделия обжигали при 1500 °С. Такие изделия, несмотря на кристаллизацию волокон при обжиге, имели максимальную температуру эксплуатации — до 1550 °С (остаточные изменения размеров менее 1 %). Получена зависимость свойств изделий от давления вибропрессования (при постоянных амплитуде, частоте и времени). Готовили образцы одинакового состава (содержание Al_2O_3 63 %) кажущейся плотностью 1,2, 1,3 и 1,4 г/см^3. Их предел прочности при сжатии составил соответственно 3,7, 4,8 и 6,1 МПа. В исследуемых волокнисто-армированных материалах непрерывны как поры, так и твердая фаза. Известно, что теплопроводность легковесных изделий с непрерывной твердой фазой выше, чем у изделий с непрерывными порами при равной общей пористости. Их теплопроводность при средней температуре 650 °С составила 0,35, 0,39 и 0,45 Вт/(м·К) соответственно.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЫХ СЛЮДОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРФЛОГОПИТА ДЛЯ ФУТЕРОВКИ МАГНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

(✉)
E-mail: iampstu@gmail.com

© К. т. н. **А. М. Игнатова** (✉), **М. В. Юдин**, д. т. н. **М. Н. Игнатов**
ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», кафедра сварочного производства, метрологии и технологии материалов, г. Пермь, Россия

В настоящее время мировая потребность в цветных металлах постоянно возрастает, в частности, растет спрос на магний и его сплавы. Однако увеличение объема выпуска магниевой продукции сдерживается потребностью частого ремонта и диагностики электролитического оборудования из-за быстрого износа футеровки. Альтернативой традиционным материалам для футеровки могут стать литые слюдокристаллические материалы на основе фторфлогопита, основные преимущества которых перед традиционными огнеупорами заключаются в наиболее длительном сроке службы и наименьшем взаимодействии с внутренней средой магниевых электролизеров; в совокупности эти преимущества обозначают как «терморасплавоустойчивость». Достижение максимального уровня терморасплавоустойчивости литых стеклокристаллических материалов на основе фторфлогопита обеспечивается достижением соотношения фторфлогопита и стеклофазы в его структуре, а также морфометрическими параметрами основных фторфлогопитовых пластинчатых структурных составляющих. Оптимальные соотношения и структурные параметры выявляли методами математического моделирования. В качестве структурной модели принято, что кристаллические составляющие образуют пластинчатые пакеты, на границе которых концентрируется стеклофаза, которая является связкой между пакетами и образует сетчатый каркас.

На примере деятельности одного из предприятий установлено, что для повышения терморасплавоустойчивости литого слюдокристаллического материала необходимо контролировать не только процесс получения расплава и его дальнейшее затвердевание и кристаллизацию, но и стадии подготовки сырьевых материалов. Ключевыми моментами являются химический и фазовый составы, дисперсность помола, а также параметры связующего, используемого для гранулирования сырья. Гранулирование со связующим предназначено для автоматизации и повышения производительности технологического процесса.

Сырье плавили в однофазной поворотной электродуговой печи с графитовыми кокилем и электродами. Важным аспектом технологии является то, что плавка ведется в гарнисаже, образующемся за счет интенсивного водяного охлаждения корпуса печи. Отливки термообрабатывали в нагревательных камерных печах. Исследованы технологические режимы получения расплава и термообработки отливок. Полученные образцы литых слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита исследовали с применением оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа. Установлен химический состав образцов для обеспечения терморасплавоустойчивости, мас. %: SiO_2 39,00–41,10, TiO_2 0,04–0,06, Al_2O_3 9,00–9,70, Fe_2O_3 $_{общ}$ 0,05–0,15, P_2O_5 не более 0,01, Na_2O 0,04–0,47, K_2O 7,20–8,90, CaO 0,80–3,20, MgO 27,2–29,2, S (сульфидная) не более 0,01, SO_2 (сера сульфатная) 0,07–0,20, CO_2 0,11–0,31, F 9,35–11,67. Расчетным методом установлен фазовый состав образцов, мас. %: фторфлогопит 86,7–89,9, сопутствующие фазы (орто- и клинопироксены, гумитовые минеральные фазы и плагиоклаз) 5,0–7,0, стеклофаза 5,1–7,2.

Установлено, что морфометрические характеристики структурных составляющих образцов изменяются по размеру, но при этом сохраняется пропорциональное строение составляющих, о чем свидетельствует стабильное значение коэффициента сферичности. Обнаружено, что суммарная пористость образца составляет 19,7 %. Все поры можно разделить на две группы: с площадью поверхности 4,45–0,001 и $0{,}87\cdot10^{-3}$–$0{,}45\cdot10^{-3}$ мм^2. Более крупные поры относятся к открытой пористости, более мелкие к замкнутой. На долю замкнутой пористости приходится 15 %, а на долю открытой 4,7 %. Соотношение замкнутых и открытых пор определяет свойства литого слюдокристаллического материала на основе фторфлогопита.

Выявленные закономерности и новые свойства литых слюдокристаллических материалов на основе фторфлогопита позволяют использовать их в качестве материалов для футеровки магниевых электролизеров. Кроме того, благодаря универсальности установленных закономерностей их можно использовать при переработке безжелезистого природного и техногенного сырья для получения электроизоляционных, художественных и бытовых изделий.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ДИНАМИКУ УПЛОТНЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiC–AlN

(✉)
E-mail: gulya-ka11@yandex.ru

© К. ф.-м. н. **Г. Д. Кардашова** (✉), д. ф.-м. н. **Г. К. Сафаралиев**
ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия

Керамическая технология имеет важное значение для изготовления изделий электронной техники. Эта технология предполагает неограниченное разнообразие составов и свойств материалов и вместе с тем большое сходство методов оформления деталей. Общим для всех керамических материалов является основная

технологическая операция — спекание вещества при температуре ниже его плавления.

Инновационной технологией консолидации порошковых материалов для получения конструкционной керамики признан метод электроимпульсного плазменного спекания (spark plasma sintering — SPS), преимуществом которого является совмещение в одной операции формования и спекания, что значительно сокращает как временны́е затраты, так и энергетические. С помощью импульсного электротока и так называемого «эффекта плазмы искрового разряда» (spark plasma effect) достигаются быстрый нагрев и малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерен и получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недостижимыми составами и свойствами.

Цель исследований — определение оптимальных температуры и длительности SPS, а также состава исходных компонентов для получения высокоплотной керамики на основе карбида кремния. Образцы SiC–AlN получали при разных режимах SPS с введением в исходные смеси порошков дополнительно спекающей добавки Y_2O_3. Формование и спекание смеси порошков путем пропускания через заготовку электрического тока осуществлялись в пресс-формах внутренним диаметром 24 мм, изготовленных из изостатического графита И-3 (площадь 4,52 см^2). Загрузка 10 г. Параметры SPS: температура 1400, 1500, 1600, 1700 и 1800 °С; давление прессования 50 МПа; длительность при рабочей температуре 3, 6, 9, 12 и 15 мин; атмосфера — вакуум (остаточное давление 0,5–0,1Па).

С использованием известных технологических приемов получены опытные партии образцов трех составов: SiC(75 %)–AlN(25 %), SiC(75 %)–AlN(18 %)–Y_2O_3(7 %) и SiC(75 %)–AlN(22 %)–Y_2O_3(3 %). Установлено, что при спекании образцов состава SiC(75 %)-AlN(18 %)–Y_2O_3(7 %) при 1800 °С в течение 6 мин в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона, в результате чего происходит разрушение или растрескивание заготовки или ее частей. Основной способ решения этой проблемы — снижение длительности спекания, температуры или количества оксидной добавки. Поэтому в дальнейшем составы с содержанием Y_2O_3 7 % были исключены из эксперимента. При подборе длительности спекания, влияющей на динамику уплотнения структуры и электрофизические свойства керамики, для двух составов решено было снять еще по три контрольные точки (9, 12 и 15 мин).

Плотность полученных образцов определяли методом заполнения и гидростатического взвешивания. Установлено, что наибольшую плотность (~95,9 % от теоретической) имели образцы состава SiC(75 %)–AlN(25 %), полученные SPS при 1800 °С в течение 15 мин, а при введении в состав 3 % Y_2O_3 при тех же технологических параметрах достигается 100 %-ная плотность керамики. Таким образом, применение метода SPS обеспечивает получение высокоплотных керамических материалов при меньших энергетических и экономических затратах.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ТЕПЛОИЗОЛИРУЮЩИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ИЛЬИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© Д. т. н. **И. Д. Кащеев**, **А. Э. Глызина**, **И. Р. Иштуганов**, **Н. Д. Ивачева,** к. т. н. **И. А. Павлова** (✉)
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия
(✉) E-mail: i.a.pavlova@urfu.ru

Установлена эффективность применения теплоизолирующей смеси (ТИС), изготовленной на основе диатомита Ильинского месторождения (Свердловская обл.), при плавке алюминия в лабораторных условиях. ТИС получали методом брикетирования природного диатомита с последующей термообработкой при 1000 °С. При испытании использовали фракцию 3–1 мм с насыпной плотностью 650 кг/м^3.

Лабораторные исследования плавки технического алюминия проводили в кварцевом стакане объемом 250 см^3. Металл нагревали в камерной печи до 880 °С, после чего тигель извлекали из печи и при помощи термопары, установленной непосредственно в расплав, замеряли температуру при охлаждении тигля в естественных условиях и определяли скорость охлаждения расплава. Длительность охлаждения металла от 880 до 200 °С составила 11 мин, причем на кривой охлаждения наблюдались три участка: от 880 до 660 °С практически линейный характер охлаждения со скоростью порядка 30 град/мин, при 660 °С кристаллизация металла в течение 2 мин, на третьем участке наблюдается резкое снижение температуры от 600 до 140 °С со скоростью 260 град/мин. При нанесении на поверхность расплавленного алюминия теплоизолирующего диатомитового материала фракции 3–1 мм слоем толщиной 25 мм кривая охлаждения металла заметно отличалась от предыдущей. При сохранении количества участков на кривой охлаждения временны́е промежутки значительно различаются. Так, на первом участке наблюдается линейный участок снижения температуры со скоростью охлаждения 22 град/мин, на втором, соответствующем температуре кристаллизации алюминия 660 °С, продолжительность составляла уже 8 мин, на третьем — наблюдается равномерное снижение температуры от 660 до 240 °С со скоростью порядка 18 град/мин.

Таким образом, установлено, что тепловая защита поверхности расплава алюминия слоем диатомитовой засыпки толщиной 25 мм позволила снизить скорость охлаждения металла на каждом из трех периодов кри-

вой охлаждения: на первом — от 30 до 22 °С/мин, на втором — увеличить время кристаллизации от 2 до 8 мин, на третьем снизить скорость охлаждения металла от 260 до 18 °С/мин. Скорость охлаждения алюминия без теплоизолирующей смеси гораздо выше, чем с ее применением.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВСПЕНЕННАЯ КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

© К. т. н. **В. В. Козлов** (✉)
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Легковесные корундовые огнеупоры широко применяют в различных отраслях в качестве теплоизоляции, эксплуатируемой при высоких температурах, обычно выше 1400 °С. Современные легковесные неволокнистые высокотемпературные материалы получают с применением выгорающих добавок, микропористых заполнителей, полых микрогранул, а также методом подбора специального фракционного состава шихты или химического вспенивания корундового шликера.

В СПбГТИ (ТУ) разработана технология синтеза легковесной теплоизоляционной корундовой керамики с формированием пористой структуры материала за счет применения органического вспенивающего агента, активирующегося при термообработке корундового шликера до 100–150 °С. При вспенивании объем шликера возрастает в 1,4–1,7 раза, формируется средне- и мелкопористая структура материала с порами преимущественно сферической формы.

Получен высокопористый и ультрапористый корундовый керамический материал (температура обжига 1400 °С) открытой пористостью 50–77 %, кажущейся плотностью 1,02–1,86 г/см^3 с пределом прочности при изгибе около 5 МПа, с усадкой при обжиге 3–6 % (1400 °С). Исследованы влияние концентрации вспенивающего агента и спекающей добавки, длительности выдержки корундового шликера на формирование пористой структуры материала, его расслаивание в процессе вспенивания и свойства получаемой легковесной корундовой керамики.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КЕРАМИЧЕСКИЕ ФИЛЬТРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГОРЯЧИХ ГАЗОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

(✉)
E-mail: konst@ntcbakor.ru

© Д. т. н. **Б. Л. Красный**[1], к. т. н. **К. И. Иконников**[1] (✉), к. т. н. **Д. А. Серебрянский**[1], к. т. н. **М. А. Вартанян**[2], **О. И. Родимов**[1,2]
[1] ООО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

Наиболее эффективным способом очистки отходящих газов с температурой выше 450 °С является использование установок с проницаемыми керамическими материалами, позволяющими очищать отходящие газы до 99,9 % без предварительной подготовки, с возможностью последующей рекуперации тепловой энергии.

В НТЦ «Бакор» разработаны фильтровальные установки с импульсной регенерацией сжатым воздухом керамических фильтровальных элементов, которые состоят из связанных зерен карбида кремния и алюмосиликатного связующего. Необходимая пористость фильтров около 40 %, они должны обладать высокими механической прочностью, термической и химической стойкостью. Кроме того, эти материалы не должны иметь высокую температуру обжига для того, чтобы не допустить окисления зерен SiC и образования избыточного количества свободного диоксида кремния.

На основе вышеперечисленных требований в НТЦ «Бакор» были разработаны материалы на основе SiC и связующего муллитового и кордиеритового составов. Изделия изготавливали методом изостатического прессования и обжигали в газовой печи периодического действия в интервале 1300–1360 °С.

Установлено, что наиболее перспективно создание фильтрующих элементов на керамическом связующем кордиеритового состава. Такие изделия обладают не только хорошими физико-механическими характеристиками (открытая пористость 38,2 %, плотность 1,84 г/см^3, предел прочности при сжатии 71,3, при диаметральном сжатии 22,4, при кольцевом сжатии 57,5 МПа), но и имеют крайне высокую термостойкость — более 75 теплосмен (950 °С – вода). В условиях импульсных регенераций холодным воздухом этот показатель является решающим для исключения аварийных остановок установки из-за разрушения фильтрующих элементов. Кроме того, НТЦ «Бакор» завершает ввод в эксплуатацию участка по производству волокнистых фильтрующих элементов длиной до 6 м на основе температуропрочных минеральных волокон. Это наряду с изготовлением разработанных изделий позволит применять индивидуальный подход к очистке дымовых газов разных источников, состава и температуры.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ТЕХНОЛОГИЯ ЛАЗЕРНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

(✉)
E-mail: dr.valerykuzin@yandex.ru

© Д. т. н. **В. В. Кузин**(✉), к. т. н. **М. Ю. Фёдоров**, к. т. н. **С. Ю. Фёдоров**
ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «Станкин», Москва, Россия

Поверхностный слой, сформированный на керамических изделиях при окончательной алмазной обработке, имеет весьма дефектную структуру, которая характеризуется значительно меньшей трещиностойкостью, чем исходная керамика. Это негативно влияет на эксплуатационные характеристики керамических изделий, особенно на этапе их приработки. Цель работы — разработать технологию лазерной структурной модификации дефектного поверхностного слоя на изделиях из высокоплотной керамики с формированием в нем периодических наноструктур и оценить эффективность этой технологии.

В результате экспериментального исследования воздействия непрерывного и импульсного лазерного излучения на поверхность высокоплотной керамики на основе Al_2O_3, ZrO_2 и SiN, выполненного по оригинальной методике, вскрыта физическая основа процессов, происходящих в поверхностном слое высокоплотной керамики. Выявлены взаимосвязи мощности лазерного излучения, скорости и шага перемещения луча, частоты следования импульсов, числа импульсов в пачке, числа проходов в цикле обработки с морфологией, дефектностью, шероховатостью поверхности, размером и формой образующихся частиц, состоянием межзеренных границ, концентрацией, формой и размером пор, наплывов, кратеров и каверн в поверхностном слое высокоплотной керамики. С использованием этих взаимосвязей построена модель лазерной модификации структуры поверхностного слоя с образованием в нем периодических наноструктур. В соответствии с этой моделью благоприятное изменение структуры поверхностного слоя в высокоплотной керамике происходит под действием экстремально высоких концентраторов напряжений, сформировавшихся в структурных элементах керамики под действием импульсного лазерного излучения, мощность которого изменяется в очень узком диапазоне. Детальное изучение этого эффекта показало возможность формирования поверхностного наноструктурированного слоя в высокоплотной керамике за счет изменения мощности последовательных лазерных импульсов в пачке по установленному закону. Эта возможность была реализована на практике за счет выявления технологических режимов лазерного воздействия, обеспечивающих реализацию этого физического эффекта.

Установлено, что трещиностойкость Al_2O_3-керамики, Al_2O_3–TiC-керамики, ZrO_2-керамики и Si_3N_4–TiC-керамики с наноструктурированным поверхностным слоем на 23, 19, 15 и 18 % соответственно выше, чем у исходной керамики. На износостойкость испытывали режущие пластины из Al_2O_3–TiC-керамики с наноструктурированным поверхностным слоем. Установлено, что средние значения стойкости режущих пластин с наноструктурированным поверхностным слоем на 18, 19 и 20 % выше, чем у исходных режущих пластин при использовании критериев их затупления 0,3, 0,4 и 0,5 мм соответственно. Результаты испытаний на надежность выявили более высокую стабильность керамических деталей с модифицированной поверхностью.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КВАРЦЕВЫЕ СИСТЕМЫ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

(✉)
E-mail: dva_vadjik1975@mail.ru

© **В. А. Локтионов**, к. т. н. **Е. А. Дороганов**, к. т. н. **В. А. Дороганов**(✉)
ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», кафедра технологии стекла и керамики, Белгород, Россия

Кремнеземистые огнеупорные материалы на основе кварцевого стекла нашли широкое применение в промышленности из-за набора уникальных свойств (низкого ТКЛР, высоких огнеупорности и термостойкости и т. д.). Кварцевые композиционные изделия стараются получать по безобжиговой технологии для минимизирования полиморфных превращений при нагревании, что существенно продлевает срок их службы. Один из технологических подходов для получения безобжиговых кварцевых материалов — использование объемного, поверхностного или объемно-поверхностного модифицирования. Объемное модифицирование производится путем введения в структуру материала добавок, которые способствуют улучшению физико-механических характеристик без высокотемпературной обработки. Одним из способов поверхностного модифицирования является упрочнение химическим активированием контактных связей (УХАКС-механизм) путем выдержки полуфабриката в химически активном растворе с последующей сушкой или гидротермальной обработкой при атмосферном (пропарочная камера) или повышенном (автоклав) давлении.

В работе исследовано влияние разных способов модифицирования кварцевых систем на основные физико-технические характеристики материалов на их основе. В качестве исходного материала было выбрано

искусственное керамическое вяжущее (ИКВ) на основе аморфного кварцевого стекла. ИКВ получали мокрым помолом по технологии высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Исходные образцы ИКВ, полученные методом литья, после сушки характеризовались открытой пористостью 10–12 % и пределом прочности при сжатии 7–8 МПа. После поверхностного модифицирования по УХАКС-механизму путем пропитки в растворе натриевого жидкого стекла (плотность 1050 кг/м^3) в течение 20 мин с последующей сушкой у образцов выявлены снижение открытой пористости до 6–8 % и повышение предела прочности при сжатии до 12–14 МПа. Объемное модифицирование образцов ИКВ проводили введением добавки 0,5 % нанодисперсного кремнезема Ludox марки HS. После сушки наблюдалось незначительное улучшение физико-механических свойств образцов по сравнению с исходными: открытая пористость 7–8 %, предел прочности при сжатии 10–11 МПа. Сочетание объемного и поверхностного модифицирования позволяет еще больше улучшить характеристики материала. Так, образцы на основе кварцевого ИКВ с добавкой нанодисперсного кремнезема после поверхностного модифицирования по УХАКС-механизму и сушки характеризовались открытой пористостью 5–6 % и пределом прочности при сжатии 18–20 МПа. Для изготовления композиционных материалов методом литья использовали составы с 30–50 % полифракционного заполнителя на основе кварцевого стекла и 50–70 % кварцевого ИКВ с 0,5 % Ludox марки HS. После сушки и упрочнения в растворе жидкого стекла с последующей сушкой открытая пористость образцов составляла 11–12 %, а предел прочности при сжатии 20–25 МПа.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана высокая эффективность использования объемно-поверхностного модифицирования безобжиговых кварцевых систем, что позволяет снизить открытую пористость и увеличить механическую прочность материала в более чем 2 раза по сравнению с исходным составом.

* * *

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

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЛУЖБЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

(✉)
E-mail: lukin.1938@mail.ru

© Д. т. н. **Е. С. Лукин**[1] (✉), к. т. н. **Н. А. Попова**[1], **С. М. Модин**[2], к. т. н. **С. Н. Санникова**[2], **А. А. Золотарев**[2], **Д. С. Гладков**[2]

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

[2] АО «Композит» г. Королёв Московской обл., Россия

Огнеупоры из ZrO_2 и Al_2O_3 до настоящего времени остаются самыми широко применяемыми. Огнеупоры из ZrO_2 могут быть использованы до 2500 °С, из Al_2O_3 — до 1800 °С. Одной из основных проблем в технологии термостойких и прочных огнеупоров из ZrO_2 является создание заданной структуры и фазового состава. Эта проблема решается по-разному. Основное направление — введение в состав керамики моноклинного ZrO_2. При этом после обжига образуется микротрещиноватая структура, что приводит к повышению термостойкости, но прочность огнеупора при этом снижается.

Для разработки огнеупоров из ZrO_2 для ловушек атомных реакторов в качестве зернистого наполнителя использовали отходы прозрачных кристаллов фианита. Первоначально их подвергали дроблению, затем рассеву на фракции, которые использовали как зернистый наполнитель. В качестве дисперсной связки использовали также порошок частично стабилизированного ZrO_2, который получали с применением гетерофазного химического осаждения. Шихта состояла из зерен фракций 2–1 и мельче 0,2 мм и порошка связки, включающего 7,5 мас. % стабилизированного и 7,5 мас. % частично стабилизированного ZrO_2. Образцы формовали в виде цилиндров диаметром 50 и высотой 50 мм под давлением 200 МПа и обжигали при 1630 °С с выдержкой 5 ч. Плотность образцов 4,90 г/см^3, открытая пористость 16,2 %, предел прочности при сжатии 95 МПа. После десяти теплосмен (1200 °С – воздух) образцы не имели ни посечек, ни трещин; их прочность уменьшилась на 30 %. Применение непрерывного зернового состава (проход через сито с размером ячейки 2 мм) при том же содержании дисперсной связки позволило получить образцы, выдерживающие более 33 теплосмен (1200 °С – воздух), их прочность при этом уменьшилась на 20 %. Эти огнеупоры были разработаны для ловушек реакторов атомных станций. Специальная конструкция из этих огнеупоров прошла испытания в Курчатовском институте в присутствии расплава кориума при 2500 °С.

Перспективными для применения до 1800 °С остаются высокоплотные огнеупоры из электроплавленого корунда на корундошпинельной связке. В качестве зернистого заполнителя использовали белый электрокорунд фракций 2–1 и мельче 0,2 мм и 18 % связки из дисперсного α-Al_2O_3 (15 мас. %) и MgO (3 мас. %). В процессе обжига изделий происходит взаимодействие MgO с дисперсным порошком Al_2O_3 с образованием алюмомагнезиальной шпинели, синтез которой идет с увеличением объема. В результате наблюдаются заполнение открытых пор и уменьшение общей открытой пористости. Достигнутая плотность образцов после обжига при 1700 °С 3,30–3,35 г/см^3, открытая пористость 10–12 %, предел прочности при сжатии 80–100 МПа.

Важная проблема — создание новых теплоизоляционных материалов взамен волокнистых из Al_2O_3 для службы до 1800 °С. При таких температурах изделия из волокон Al_2O_3 имеют ограниченный срок службы. Для использования в качестве теплоизоляционного материала были изготовлены изделия путем пропитки заготовок из пенополиуретана шликером, состоящим из дисперсного (3–5 мкм) порошка Al_2O_3 с добавкой 0,3 % MgO и раствора ПВС. После сушки изделия обжигали в пламенной печи при 1750 °С. Полученные изделия пористостью 88–90 % с пределом прочности при сжатии до 2 МПа, теплопроводностью 0,3 Вт/(м·К) и температурой применения до 1800 °С использованы для теплоизоляции лабораторной печи с хромитлантановыми нагревателями на кафедре керамики в РХТУ им. Д. И. Менделеева. Футеровка печи при температуре службы при 1700 °С проработала в течение 10 лет без видимых разрушений. Футеровка из такой пористой керамики на основе Al_2O_3 оказалась очень эффективной для теплоизоляции вакуумных печей.

В настоящее время на кафедре керамики РХТУ им. Д. И. Менделеева разработана высокотемпературная керамика на основе SiC с добавками B и C. Беспористая керамика имеет предел прочности при сжатии 480 МПа, твердость 39 ГПа; окисление керамики при 1750 °С в воздушной среде в течение 100 ч отсутствует. Этот материал может быть с успехом использован в авиакосмической технике.

Перспективны для применения при конструировании печей беспламенные горелки. В настоящее время достигнута температура на керамических платах горелок 1250 °С. При использовании для беспламенных горелок диоксида циркония может быть достигнута температура 1500 °С. Горелки могут быть использованы также в печах особой конструкции для обжига керамических изделий. Особенности таких горелок — полное сгорание газа и эффективный равномерный нагрев изделий.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ BeO В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ

(✉)
E-mail: alexander.malkin@urfu.ru

© **А. И. Малкин**[1] (✉), к. т. н. **Н. С. Князев**[1], д. т. н. **В. С. Кийко**[1], **А. В. Павлов**[2]

[1] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия
[2] ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Для определения перспективных направлений применения материалов на основе BeO в СВЧ-области были исследованы их электродинамические характеристики в сантиметровой области длин волн при толщине образца 2 мм. Все измерения проводили методом линии передач с использованием математического аппарата NRW. В качестве измерительной линии использовали волноводную линию передачи стандарта WR90 с диапазоном частот от 8 до 12 ГГц. В ходе измерений вычисляли комплексное значение диэлектрической проницаемости образца в виде $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, где ε' — действительная часть; ε'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости.

В качестве опорного образца использовали образцы чистой (без примесей) BeO-керамики. Полученные значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости BeO слабо зависят от частоты; при этом образец является изотропным. Значение действительной части диэлектрической проницаемости равно двум в исследуемом частотном диапазоне, вносимые потери близки к нулю. Исследованы также образцы BeO-керамики с добавками микро- и нанопорошков TiO_2 после спекания в восстановительной среде. При увеличении содержания добавки нанопорошка TiO_2 разброс значений ε становится меньше; при этом средние значения действительной части диэлектрической проницаемости остаются на одинаковом уровне при концентрации нанопорошка до 1,5 мас. %. При увеличении содержания его до 2 мас. % происходят резкое снижение среднего значения диэлектрической проницаемости и возрастание стабильности измеренных значений в зависимости от частоты.

Измерены значения действительной части диэлектрической проницаемости в зависимости от направления распространения электромагнитной волны в образце. Измерительная установка на основе векторного анализатора цепей (Malkin, A. I., Knyazev, N. S. Dielectric permittivity and permeability measurement system) позволила осуществить эту процедуру без изменения ориентации образца в держателе. Установлено, что при смене направления распространения СВЧ-волны изменяется только коэффициент отражения. Это указывает на то, что причиной наблюдаемого эффекта могут быть поверхностные электростатические поля, наведенные в образце измерительным сигналом.

Таким образом, авторами впервые обнаружен эффект различия диэлектрической проницаемости чистой BeO-керамики и с добавкой TiO_2 при прохождении СВЧ-поля в прямом и обратном направлениях. Результаты исследования диэлектрической проницаемости керамики на основе BeO с добавками микро- и нанопорошков TiO_2 в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц показывают, что в образцах присутствует анизотропия, вызванная прохождением электромагнитной волны через материал. Повышение концентрации нанопорошка в керамических образцах снижает этот эффект, однако при этом следует учитывать, что действительная часть диэлектрической проницаемости также уменьшается. Установленный эффект, вероятно, связан с влиянием сильных электрических полей внутри и на поверхности микрокристаллов сегнетопироэлектриков BeO и TiO_2.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ МОРСКОЙ ТЕХНИКИ

(✉)
E-mail: barca0688@mail.ru

© К. т. н. **М. А. Марков** (✉), к. х. н. **А. В. Красиков**, **А. Н. Беляков**, **А. Д. Быкова**
НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Москва, Россия

Решение проблемы коррозии является важной задачей при выборе материалов и назначении покрытий для конструкций, используемых в морской технике. В настоящее время для ответственных узлов морской техники, например гидравлических машин, используются хромовые покрытия. Их главной особенностью является возможность обеспечивать защиту как от коррозии, так и от износа при трении, что немаловажно для морских гидроцилиндров.

Механические повреждения хромовых покрытий часто оказывают негативное воздействие на работоспособность не только конкретной детали, но и всего судна в целом. При повреждении штоков гидроцилиндров манипуляторов или рулевых устройств, погруженных в морскую воду, происходят сопутствующее нарушение герметичности и обводнение цилиндра, что приводит к коррозии клапанов и прочей арматуры. Кроме того, механические повреждения хромовых покрытий вызывают интенсивную контактную коррозию основного металла в связи с разницей электрохимических потенциалов хрома и стали и значительным различием площадей поврежденной и неповрежденной зон покрытия. В итоге коррозия часто развивается по границе между хромом и сталью с последующим отслоением покрытия. Применение протекторных покрытий также не является решением проблемы, поскольку они не обеспечивают требуемых микротвердости и износостойкости. Усиление активной электрохимической защиты также нецелесообразно, так как оно приводит к образованию катодных отложений. Альтернативой этим подходам является комбинирование протекторного и износостойкого слоев покрытия.

Цель настоящей работы — разработка технологии нанесения износостойких коррозионно-стойких двухслойных покрытий на сталь и проведение коррозионных испытаний. В результате проведенных исследований была создана технология, позволяющая формировать комбинированные покрытия, состоящие из протекторного слоя и внешнего защитного керамического слоя. Основой технологии является микродуговое оксидирование напыленного композиционного подслоя системы Al/Al_2O_3. При этом напыленный подслой оксидируется не полностью и между керамикой и сталью сохраняется протекторный материал. Благодаря этому при развитии трещин из-за ударов композиционный протекторный слой предохраняет сталь от коррозии, в то время как трение происходит на поверхности керамики.

Полученное в итоге двухслойное покрытие обладает высокой микротвердостью (10–12 ГПа). Микротвердость композиционного подслоя благодаря высокой степени армирования составляет 2–3 ГПа. Для коррозионных испытаний были подготовлены образцы имитаторов штоков гидроцилиндров с керамическим слоем, полученным по двум режимам: при постоянно токовом и специально разработанном импульсном. Коррозионные испытания в камере соляного тумана при постоянном распылении и температуре 35 °С показали, что при экспозиции до 1000 ч изменений в образцах не наблюдается, что указывает на возможность применения разработанной технологии для гидравлических машин, функционирующих в морской воде.

* * *

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда (РНФ) № 18-73-00025.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЫСОКООГНЕУПОРНАЯ ОСОБОПЛОТНАЯ КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА, ИЗГОТАВЛИВАЕМАЯ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

(✉)
E-mail:
ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© К. т. н. **В. В. Мартыненко**, к. т. н. **К. И. Кущенко** (✉), к. т. н. **Ю. А. Крахмаль**, к. т. н. **Ю. Е. Мишнева**
АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров им. А. С. Бережного», г. Харьков, Украина

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология получения корундовой керамики, которая широко применяется в различных областях науки и техники. Среди методов формования корундовых изделий значительное место занимает шликерное литье в гипсовые формы. В зависимости от толщины стенки и конфигурации изделия применяют два способа шликерного литья: сливной и наливной. Сливным способом отливают полые изделия в виде тиглей, чехлов, труб, кювет, лодочек и других изделий с толщиной стенки 1–3 мм, наливным — изделия сложной конфигурации, изоляторы, стержни, пластины, ступки и пестики, а также изделия с толщиной стенки 4–5 мм и более.

Известно, что структура и свойства корундовой керамики во многом зависят от температуры и режима обжига. Поэтому для совершенствования технологии получения корундовой керамики методом шликерного литья в гипсовые формы исследовано влияние параметров длительного и быстрого режимов обжига (скорость подъема температуры, длительность выдержки) на ее спекание. Установлено, что длительный режим обжига обеспечивает полу-

чение корундовой керамики с более высокими значениями кажущейся плотности, а также влияет на ее структуру. По данным петрографических исследований, структура корундовой керамики, обожженной по длительному режиму, слагается более крупными плотноспеченными зернами α-Al_2O_3.

В результате проведенных исследований усовершенствована технология получения высокоогнеупорной особоплотной корундовой керамики. Изделия, полученные сливным и наливным способами из водных глиноземистых шликеров, характеризуются высокими показателями (средние значения): массовая доля Al_2O_3 99,86 %, Fe_2O_3 0,02 %, SiO_2 0,03 %, MgO 0,05 %, Na_2O 0,02 %; открытая пористость 0 %, кажущаяся плотность 3,93 г/см^3, предел прочности при изгибе 340 МПа, термостойкость ($\Delta t_{кр}$) 160 °С, остаточные изменения размеров при нагреве (1800 °С) 0 %.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КАРБИДКРЕМНИЕВЫЙ ОГНЕУПОР ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ НА НИТРИДКРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ СВЯЗКЕ

(✉)
E-mail:
ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© К. т. н. **В. В. Мартыненко**, д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **Л. К. Савина** (✉), **Л. М. Щербак**, **А. С. Тинигин**

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

Карбидкремниевые огнеупоры на нитридкремниевой связке, получаемые реакционным спеканием в среде газообразного азота, по ряду свойств (механической прочности, абразивоустойчивости, термостойкости, теплопроводности, стойкости к воздействию расплавов шлака и цветных металлов) широко применяются на предприятиях машиностроительной, химической и металлургической промышленности

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология изготовления прессованных карбидкремниевых изделий толщиной более 50 мм на нитридкремнийсодержащей связке с использованием углеродсодержащей добавки. Использование углеродсодержащей добавки в составе шихты огнеупора в процессе реакционного спекания способствует получению равномерной структуры материала по всей толщине изделий и образованию связки многофазового состава, представленной Si_3N_4, β-сиалоном, β-SiC, AlN, что обеспечивает увеличение прочности огнеупора примерно на 10 %.

Карбидкремниевый огнеупор на нитридкремнийсодержащей связке характеризуется следующими показателями: массовая доля SiC более 70,0 %, $Si_{ост}$ менее 0,5 %, N более 7,0 %; предел прочности при сжатии более 200,0 МПа, открытая пористость менее 18 %, кажущаяся плотность более 2,58 г/см^3, температура деформации под нагрузкой 0,2 Н/мм^2 выше 1700 °С. Огнеупор рекомендуется для службы в экстремальных условиях (воздействие высоких температур, химически агрессивных сред, восстановительной среды, расплавов шлака, стекла, абразивного износа и др.).

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

БЕСЦЕМЕНТНАЯ БЕТОННАЯ СМЕСЬ ОСНОВНОГО СОСТАВА

(✉)
E-mail:
ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© К. т. н. **В. В. Мартыненко**, д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **Л. А. Бабкина**, к. т. н. **И. В. Хончик** (✉), **Л. Н. Никулина**

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

Проведены исследования зависимости свойств бесцементной бетонной смеси основного состава от вида магнезиального заполнителя, кремнеземсодержащей добавки и диспергатора. В результате проведенных исследований разработаны состав и технологические параметры получения бетонной смеси и изделий на ее основе. Установлена возможность применения в качестве магнезиального заполнителя лома периклазовых изделий, кремнеземсодержащей добавки — пылевидного кварца, диспергирующих добавок — полимера на основе полиэтиленгликоля, кремнеземсодержащего материала с размерами частиц менее 2 мкм и 10 %-ной водной суспензии с pH = 6, химической фосфатной связки. Установлены оптимальные температуры термообработки безобжиговых изделий (350 °С) и обожженных (~ 1450 °С), а также возможная температура применения обожженных изделий (1580 °С и выше).

Бесцементная периклазовая бетонная смесь характеризуется следующими показателями: массовая доля MgO не менее 89 %, Fe_2O_3 не более 1,5 %; зерновой состав — менее 6 мм; предел прочности при сжатии образцов бетона после термообработки при 350 и 1450 °С (5 ч) 30 и 80 Н/мм^2 соответственно, остаточные изменения размеров при нагреве (усадка) при 1580 °С (2 ч) не более 1 %, огнеупорность выше 1780 °С. Разработанная бетонная смесь рекомендуется для монолитной футеровки высокотемпературных агрегатов черной и цветной металлургии, производства ферросплавов и цементной промышленности, а также для изготовления изделий сложной конфигурации и бетонных блоков.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ КОРУНДООКСИДЦИРКОНИЙСИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ПЕЧЕЙ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛОВОЛОКНА

(✉)
E-mail: ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© К. т. н. **В. В. Мартыненко**, д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **И. Г. Шулик**, к. т. н. **Ю. Е. Мишнева** (✉), к. т. н. **К. И. Кущенко**, к. т. н. **Ю. А. Крахмаль**

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

Для футеровки бассейна, фидера и верхнего строения стекловаренных печей производства стекловолокна из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла Е и С и базальта применяют высокоогнеупорные изделия, способные длительное время противостоять коррозионному и эрозионному воздействиям компонентов шихты и агрессивных стекольных и базальтовых расплавов. В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана технология и на протяжении ряда лет производятся хромоксидные, корундооксидцирконийсиликатные, корундохромоксидцирконийсиликатные и корундохромоксидные огнеупоры для стекловаренных печей производства стекловолокна, обеспечивающие непрерывную кампанию печей в течение 7–7,5 года. Эти огнеупоры неоднократно поставлялись на предприятия, производящие стекловолокно, в Российскую Федерацию, Республику Беларусь, Латвию.

Для совершенствования технологии корундооксидцирконийсиликатных огнеупоров провели исследования оптимизации фракционного состава зернистой части шихты, а также влияния влажности массы и давления ее прессования на кажущуюся плотность сырца и основные показатели свойств обожженных образцов. Установлены оптимальные технологические параметры, позволяющие повысить эффективность использования сырьевого материала — электроплавленого корунда, получить сырец кажущейся плотностью 2,96–3,00 г/см^3, а также следующие показатели корундооксидцирконийсиликатных огнеупоров: кажущаяся плотность 3,1–3,2 г/см^3, открытая пористость 20–21 %, предел прочности при сжатии 75–100 МПа, дополнительная усадка при 1650 °С и выдержке 2 ч менее 0,1 %, термостойкость (950 °С – вода) более 20 теплосмен.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

МУЛЛИТОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ И ДЕФЛОКУЛЯНТАМИ

(✉)
E-mail: nekrasova-ok@yandex.ru

© **О. К. Некрасова** (✉), д. т. н. **А. С. Брыков,** к. т. н. **М. Е. Воронков**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Бетоны на муллитовом заполнителе вследствие своих характеристик имеют важное значение в промышленных металлургических процессах. Наилучшим образом потенциал муллитовых огнеупоров может быть использован при условии, чтобы и матричное вещество (связка), а не только заполнитель, было сформировано преимущественно муллитом и не содержало бы менее тугоплавких фаз. Один из возможных способов синтеза муллитовой матрицы заключается в использовании компонентов, образующих муллит при высокотемпературном обжиге, например высокодисперсных форм глинозема (реактивный глинозем) и SiO_2. В качестве высокодисперсного кремнезема наиболее удобно для этих целей использовать его стабилизированные водные дисперсии (золи SiO_2), выпускаемые промышленностью в широком ассортименте. Такая дисперсия, позволяющая обеспечить равномерное распределение частиц SiO_2 в бетонной смеси, представляет собой одновременно и готовое связующее, и высокоактивный компонент при образовании муллита.

В состав композиций с высокодисперсными компонентами необходимо вводить эффективные дефлокулянты, препятствующие агрегации мельчайших частиц, обеспечивающие равномерное их распределение в бетонной смеси и компенсирующие таким образом загущающий эффект, вызываемый такими частицами. Однако подбор подходящего дефлокулянта для бесцементных огнеупорных композиций, имеющих низкую водопотребность и содержащих заряженные частицы SiO_2 коллоидных размеров, представляет собой не вполне решенную задачу, поскольку традиционные пластифицирующие вещества (поликарбоксилатные эфиры, лимонная кислота, триполифосфат натрия) в этих условиях оказываются недостаточно эффективными разжижителями. Между тем было установлено (Воронков М. Е., Брыков А. С., Некрасова О. К., Павлов С. С. Влияние пирокатехина на свойства бесцементных огнеупорных бетонных смесей на основе кремнеземосодержащих коллоидных связующих. Новые огнеупоры. 2018. № 10. С. 49–52), что в системах, близких к рассматриваемым в данном исследовании, дефлокулирующие свойства проявляет пирокатехин (1,2-дигидроксибензол), эффективность которого становится заметной уже при дозировках порядка тысячных долей процента; приведено обоснование эффективности пирокатехина.

В данной работе исследовали действие пирокатехина в качестве дефлокулянта в составе огнеупор-

ных бесцементных масс, содержащих муллитовый заполнитель (<3 мм), корунд (<0,063 мм), реактивный Al_2O_3, микрокремнезем и коллоидную дисперсию SiO_2, стабилизированную ионом NH_4^+. Для сравнения был использован также традиционный дефлокулянт триполифосфат натрия (ТПФ). Определяли исходную растекаемость бетонной массы и ее растекаемость после 30 встряхиваний, прочность (при сжатии и изгибе) и фазовый состав образцов после обжига. Установлено, что пирокатехин в дозировке 0,005 мас. %, в 20 раз меньшей, чем дозировка ТПФ, по сравнению с последним обеспечивает лучший пластифицирующий эффект (исходная растекаемость 106, 133 и 122 мм соответственно для контрольной смеси и смесей с добавками пирокатехина и триполифосфата натрия; значения растекаемости после 30 встряхиваний соответственно 133, 175, 160 мм) и не снижает прочность образцов. ТПФ, оказывая вначале пластифицирующее действие, приводит к преждевременному схватыванию массы. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, материал матрицы всех образцов после обжига при 1400 °С практически идентичен и состоит из муллита и корунда. Кремнезем из связующего и микрокремнезема полностью входит в состав муллита.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРНЫЙ КАПСЕЛЬ ДЛЯ ОБЖИГА АЛЮМОНИТРИДНЫХ ПОДЛОЖЕК

(✉)
E-mail: PletnevPM@stu.ru

© К. т. н. **Ю. К. Непочатов**[1], д. т. н. **П. М. Плетнев**[2](✉), **А. А. Денисова**[1]
[1] АО «НЭВЗ-Керамикс», г. Новосибирск, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения», г. Новосибирск, Россия

Высокотемпературный обжиг алюмонитридных подложек проводится в восстановительной среде при 1800–1850 °С, при этом огнеупорная оснастка изготавливается из нитрида бора. Конструкция оснастки (капселя) значительно определяет качество и выход годных изделий. Для обеспечения повышенной плоскостности, устойчивости обжигаемых подложек, защиты изделий от воздействия газовой среды (углерода, серы), повышения заполняемости объема капселя изделиями предложен и реализован на практике капсель из нитрида бора оригинальной конструкции. Капсель состоит из корпуса в виде короба прямоугольного сечения и днища, соединенных между собой с зазором, заполненным жаропрочным порошком, а также разделительных пластин, установленных параллельно друг другу и поверхности днища капселя. Пластины выполнены с опорами, имеющими форму прямоугольного параллелепипеда различной высоты для обеспечения требуемых промежутков между разделительными пластинами, на которых размещаются спекаемые изделия. Соединение между корпусом и днищем выполнено в виде разъемного замкового соединения Г-образной или П-образной формы. Замковое соединение образовано выступающим центральным элементом на днище, взаимодействующим с боковыми стенками короба, либо выполнено по типу «шип-паз».

Загрузку обжигаемых изделий в капсель осуществляют следующим образом: на днище помещают подложки, собранные в один или несколько слоев, затем устанавливают разделительную пластину с опорами, на которую помещают следующую партию изделий и т. д. Таким образом, собирают этажерку из разделительных пластин и изделий по высоте, равной высоте корпуса капселя. В замковое соединение между корпусом и днищем засыпают жаропрочный мелкодисперсный порошок. Собранную этажерку с изделиями плотно накрывают корпусом капселя и загружают в графитовую печь на обжиг в заданном режиме. Разработанное устройство-капсель позволяет повысить производительность огнеупорной оснастки и качество спекаемой продукции с повышением выхода годных изделий.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ С ДОБАВКОЙ НАНОЧАСТИЦ TiO_2

(✉)
E-mail: v.kijko@mail.ru

© **А. В. Павлов**[1], **А. А. Лепешев**[1], **А. И. Малкин**[2], д. т. н. **В. С. Кийко**[2] (✉)
[1] ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия
[2] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

Разработана технология получения керамики на основе оксида бериллия с добавкой микро- (28,0–30,0 мас. %) и нанокристаллических (0,1–2,0 мас. %) порошков TiO_2. Наночастицы в состав шихты вводили при помощи специально разработанного реактора импеллерного типа в дистиллированной воде в условиях непрерывного барботирования сжатым воздухом. Экспериментальная установка представляет собой цилиндрическую вертикально расположенную емкость из нержавеющей стали на жестком основании, внутри которой установлен вал с лопастями, в процессе вращения которого происходит перемешивание шихты. Заготовки формовали методом шликерного литья под давлением с использованием органической связки с последующим ее выжиганием и спекали при температурах 1520–1530 °С в форва-

кууме в графитовом тигле в печи с углеродным нагревателем.

При спекании керамики наночастицы TiO_2 выталкиваются на поверхность микронных гранул (т. е. в межкристаллитные прослойки). Таким образом, проводимость идет по случайной сетке из прослоек между гранулами. Некоторые прослойки соседних гранул могут и не взаимодействовать между собой, отсюда появляются конечное сопротивление и прыжковый механизм проводимости от одной прослойки к другой (между прослойками). С ростом концентрации наночастиц TiO_2 до 2,0 мас. % они начинают слипаться между собой или с микрочастицами уже внутри гранул и не выходят в межкристаллитные прослойки, вследствие чего материал становится диэлектриком.

Внутри гранул также может происходить смещение зарядов к противоположным границам гранул, что может приводить к возникновению внутрикластерного тока. Такое смещение зарядов может сопровождаться появлением дополнительной поляризуемости керамики в ее объеме и ростом диэлектрической проницаемости преимущественно в области низких частот. Однако по мере возрастания частоты электрического поля заряды не успевают сместиться к границе кластеров и начинают отставать по фазе от внешнего поля. Это может приводить к возникновению сильных потерь действующего электромагнитного поля в СВЧ-области спектра. Такие потери называются релаксационными.

Электропроводность полученной керамики в диапазоне частот 10 Гц – 100 МГц изменяется в пределах $7 \cdot 10^{-7}$–1,0 $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$.

Плотность такой керамики, измеренная пикнометрическим методом, составляет 3,2–3,4 $г/см^3$. Наблюдаемый немонотонный рост проводимости с возрастанием частоты объясняется появлением релаксационной компоненты тока, сопровождающейся увеличением диэлектрических потерь.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПРИМЕНЕНИЕ LTCC-КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

(✉)
E-mail: katstivens@yandex.ru

© **А. Ю. Павловец** (✉), д. т. н. **И. Д. Кащеев**, к. т. н. **И. А. Павлова**, **В. В. Митракова**
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, Екатеринбург, Россия

В связи с обширным внедрением в различные устройства модулей связи и позиционирования — GPS, ГЛОНАС, Bluetooth, Wi-Fi и других, а также с увеличением мощностей вычислительной техники необходимы разработки композитов, позволяющих обеспечить выполнение всех функциональных требований к изделию. Для поддержания высоких частот необходима твердая изоляционная основа для изготовления печатных плат. Применение низкотемпературной совместно обжигаемой керамики «low temperature co-fired ceramics» (LTCC-керамики) позволяет сформировать многофункциональные изделия сложной конфигурации и конструкции с высокой теплопроводностью. На миниатюрной подложке из этой керамики необходимо разместить топологический рисунок схемы, при котором будет поддерживаться передача беспроводного сигнала на высоких частотах. Важным направлением в производстве микроэлектроники коммерческого и специального назначения является разработка новых составов и технологий производства изделий, получаемых синтезом керамических материалов при низких температурах путем совместного обжига. Данные технологии относятся по ряду пунктов к критическим технологиям РФ.

LTCC-керамика, как правило, основана на использовании многокомпонентной системы $BaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$, которая позволяет спекать LTCC-материал при температуре (900±50) °С, а также исключить применение тугоплавких проводниковых паст и заменить их легкоплавкими проводниковыми составами на основе драгоценных металлов: серебра ($T_{пл}$ 961 °С), золота ($T_{пл}$ 1064 °С) и др. Физические свойства стеклокерамических композитов (диэлектрические показатели, ТКЛР, механическая прочность и др.) зависят от свойств минеральных фаз, формирующихся в процессе спекания материала. В качестве легкоплавкого расплава в LTCC-керамике можно применять борат бария (система $BaO–B_2O_3$) с низкой температурой плавления. Введение α-Al_2O_3 в шихту улучшает режим спекания LTCC-керамики и, соответственно, позволяет получить высокую механическую прочность. Введение SiO_2 в состав шихты снижает диэлектрическую постоянную керамики.

В настоящее время в РФ применяется импортная LTCC-керамика, которая имеет ряд недостатков (срок годности, длительная поставка и др.).

В рамках грантовой программы «У.М.Н.И.К.» при поддержке Фонда содействия инновациям выполнены исследования LTCC-керамики марок FerroL8 и DuPont951 и определены оптимальные составы в многокомпонентной системе $BaO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ в качестве основы для изготовления LTCC-композита. Для этой цели исследованы 40 различных составов и установлен оптимальный состав 60Ba–30B–20Si. Температура плавления состава 861 °С, что соответствует получению низкотемпературной керамики. Получение LTCC-керамики по предлагаемой технологии позволит уменьшить энергозатраты производства многослойных печатных плат со сложной конфигурацией и сократить затраты на приобретение импортного материала и технологии.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА И ОПТИМИЗАЦИИ ФУТЕРОВКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ИНДУКЦИОННЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ГРАФИТИЗАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

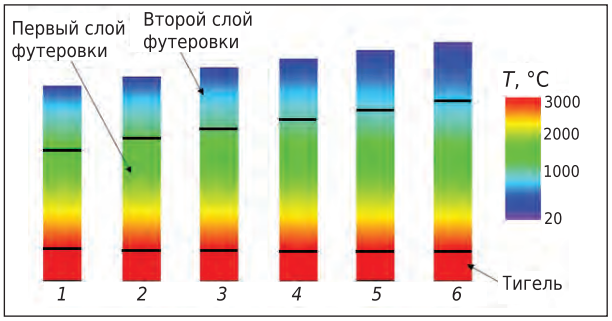
(✉)
E-mail: vbdemidovich@mail.ru

© **Ю. Ю. Перевалов**, **В. Б. Демидович** (✉), **С. Ц. Жамбалова**

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ)», Санкт-Петербург, Россия

Высокотемпературные нагревательные индукционные печи применяются для графитизации углеродного волокна в защитной атмосфере. Качество углеродного волокна, получаемого на выходе из проходной высокотемпературной нагревательной печи, зависит от процессов подогрева и последующей выдержки при высоких температурах (до 3000 °С), согласно заданному температурному режиму. Правильный выбор расположения, толщины и материала футеровки существенно влияет на распределение температурного поля в индукционных системах. Индукционные печи обладают повышенной надежностью и высокими энергетическими характеристиками, однако если с увеличением толщины футеровки электрический КПД уменьшается, то термический КПД, наоборот, растет. На рисунке показана диаграмма распределения температуры в двухслойной футеровке при различной толщине футеровки.

Разработана методика определения двух- и трехслойной футеровки из специальных материалов, обеспечивающая максимально полный КПД и минимальные энергозатраты в проходной индукционной нагревательной печи для графитизации углеродного волокна в защитной атмосфере.



Температурное поле по толщине двухслойной футеровки при толщине первого слоя футеровки, мм: *1* — 80; *2* — 90; *3* — 100; *4* — 110; *5* — 120; *6* — 130. В каждом случае температура тигля 3000 °С, температура поверхности второй футеровки 20 °С

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ ФЛЮИДОВ ТУННЕЛЬНОЙ ПЕЧИ НА КОНСТИТУЦИЮ ОБЖИГАЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

(✉)
E-mail: pva-vostio@bk.ru

© Д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын**[1] (✉), к. т. н. **К. Г. Земляной**[2]

[1] ОАО «Динур», г. Первоуральск Свердловской обл., Россия

[2] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

При производстве изделий в качестве временного связующего используют широкий ассортимент органических, органо-минеральных и неорганических соединений, содержащих кроме углеводородов силикаты, сульфаты, фосфаты, бораты и др. Продукты термообработки, окисления и разложения этих соединений в большинстве случаев обладают низкими температурой плавления и высокой упругостью пара. В интервале 700–1400 °С происходят окисление, разложение, плавление и испарение легкоплавких компонентов с образованием так называемых флюидов — смеси расплавов, паров и газообразных фаз. Ранее была установлена деградация ряда огнеупорных материалов под влиянием агрессивных флюидов при длительной термообработке или термическом старении в высокотемпературной туннельной печи. В настоящем сообщении изложены причины и механизм резкого уменьшения прочности (в 5–10 раз) ряда образцов материалов вследствие массообменных процессов между флюидами и обжигаемыми огнеупорами.

Объектами изучения были образцы огнеупорных материалов периклазового, корундового и циркониевого составов после длительных термоциклических испытаний при 1650–1700 °С в промышленной туннельной печи. Для получения наиболее полной информации проведено комплексное материаловедческое исследование с использованием химического, рентгенофазового и петрографического анализов. Ниже приведены результаты исследования главных фазово-структурных превращений при «термостарении» корундовых (Al_2O_3 95–98 мас. %), периклазовых (MgO 98 мас. %) и циркониевых бетонных (на барийалюминатном цементе, ZrO_2 94–95 мас. %) материалов.

По своей фазово-химической природе исследованные серии образцов разделяются на две группы: амфотерные (Al_2O_3, ZrO_2) и основные (MgO). Амфотерные оксиды проявляют высокую химическую активность к щелочам (Na_2O, K_2O) с образованием соответствующих алюминатов с общей формулой $R_2O{\cdot}Al_2O_3$ (где $n = 5 \div 11$) и цирконатов $Na_2O{\cdot}mZrO_2$. Корунд реагирует не только с парами щелочей. В связи с присутствием в печном пространстве также продуктов испарения и пыли MgO на поверхности корундовых материалов, включая газопроницаемые поры, синтезируется шпинель $MgAl_2O_4$. В данном случае корунд ведет себя как кислотный оксид. Наиболее устойчивым ко всем флюидам туннельной печи является периклаз, в котором отсутствуют продукты хемосорб-

ции и взаимодействия со всеми флюидами печного пространства (R_2O, SO_2, SO_3 и др.). Периклазовые материалы из плавленых порошков практически не разупрочняются и не разрыхляются в процессе термического старения при многократном термоциклировании. В них не идут процессы рекристаллизации MgO и коалесценции пор. Корундовые и циркониевые бетоны в условиях многократного термоциклирования в туннельной печи интенсивно разрушаются за счет хемосорбции, взаимодействия с парообразными корродиентами, пылью MgO и реакционного перерождения со значительным приростом объема (в сумме $\Delta V \approx 35$ %). Результаты исследований процессов перерождения различных огнеупорных материалов в процессе термоциклирования в промышленной туннельной печи показали, что высокотемпературный обжиг изделий и керамики из чистых оксидов следует осуществлять с учетом состава садки, накопленных в футеровке и присутствующих в атмосфере теплового агрегата флюидов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ КОРУНДОПЕРИКЛАЗОВОЙ ЗЕРНИСТОЙ МАССЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ КОМБИНАЦИЮ ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(✉)
E-mail:
ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© Д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **К. И. Кущенко** (✉), к. т. н. **Ю. А. Крахмаль**, **Л. П. Ткаченко**
АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»,
г. Харьков, Украина

В АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» разработана и внедрена технология вибролитых тиглей различного состава для индукционной плавки жаропрочных сплавов. Так, для индукционной вакуумной и открытой плавки жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта при температурах до 1800 °С рекомендуются корундопериклазовые тигли, которые характеризуются высокой адсорбционной способностью плены металлов. Известно, что изготовление вибролитых изделий с использованием в качестве сырьевого компонента периклаза связано с рядом технологических трудностей вследствие его активности к гидратации, причем при повышении температуры скорость гидратации увеличивается. Для снижения скорости гидратации применяют различные поверхностно-активные вещества и добавки. Поэтому для совершенствования технологии вибролитых корундопериклазовых тиглей исследовано влияние комбинации диспергирующих добавок двух типов на основе полиэтиленгликоля в количестве 0,2 % на структурообразование корундопериклазовой массы.

В результате исследований растекаемости при вибрации корундопериклазовых масс влажностью 4,0–5,5 % установлено, что с увеличением влажности их растекаемость увеличивается от 120 до 210 % и даже при минимальной влажности является достаточной для формования изделий методом вибролитья. Результаты исследований пластической прочности корундопериклазовых масс показали, что у масс влажностью 4,0 % через 3 ч хранения наблюдается интенсификация процесса структурообразования, что обусловливает их низкую технологичность. У масс влажностью 5,5 % с увеличением длительности хранения изменения пластической прочности незначительны, что свидетельствует об избыточном количестве воды в межзеренном пространстве. Таким образом, установлено, что при температуре окружающей среды (25±1) °С оптимальная влажность массы составляет 4,5–5,0 %, а длительность ее хранения до 3 ч; при этом растекаемость массы при вибрации составляет от 140 до 170 %.

В результате проведенных исследований усовершенствована технология изготовления корундопериклазовых тиглей методом вибролитья, содержащих комбинацию диспергирующих добавок на основе полиэтиленгликоля. Изделия характеризуются высокими показателями (средние значения): массовая доля Al_2O_3 92,7 %, MgO 6,1 %, Fe_2O_3 0,17 %; открытая пористость 23,6 %, кажущаяся плотность 3,00 г/см^3, предел прочности при сжатии 43,5 МПа.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НИЗКОЦЕМЕНТНЫЙ КОРУНДОВЫЙ ХРОМСОДЕРЖАЩИЙ БЕТОН ДЛЯ СЛУЖБЫ В РЕАКТОРАХ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

(✉)
E-mail:
ukrniio@kharkov.ukrtel.net

© Д. т. н. **В. В. Примаченко**, к. т. н. **И. Г. Шулик**, к. т. н. **Т. Г. Гальченко** (✉)
АО «Украинский научно-исследовательский институт огнеупоров имени А. С. Бережного»,
г. Харьков, Украина

При выборе эффективных огнеупорных материалов для футеровки реакторов производства технического углерода, особенно ее рабочего слоя, учитывают специфику агрессивного воздействия на нее разрушающих факторов в процессе службы. Кроме того, выбор огнеупоров осложняется ограничениями толщины футеровки, жесткими условиями эксплуатации, а также необходимостью получения продукции высокого качества. К огнеупорным материалам, применяемым в футеровке реакторов производства технического углерода, предъявляется ряд специальных требований. Они должны характеризоваться высокой химической стойкостью в восстановительной газовой среде, повышенной устойчивостью к корродирующему действию капель распыляемого углеводородного сырья и частиц образующегося технического углерода, а также эрозионной стойкостью к воздействию высокоскоростного (~ 450 м/с) газового потока.

Такими характеристиками обладает разработанный в АО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» низкоцементный корундовый хромсодержащий бетон, новизна которого защищена патентами Украины. Этот бетон успешно эксплуатируется в футеровке промышленных реакторов на заводах технического углерода Украины при температуре службы в наиболее высокой зоне (камере горения) примерно 1850 °С, скорости газовых потоков около 450 м/с. Средняя стойкость футеровки реакторов, выполненной из этого бетона, не менее 1,5 года при максимальной стойкости отдельных реакторов 2,5–3,0 года. Внедрение разработанного бетона обеспечило интенсификацию технологического процесса производства технического углерода (особенно его активных марок) и, как следствие, увеличение на 8–10 % выхода технического углерода, степени полезного использования углеводородного сырья (экономия ~ 15 %), производительности технологического оборудования из-за повышения примерно в 1,5–2,0 раза ресурса работоспособности футеровки и уменьшения внеплановых остановок реакторов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ГАФНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДА ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

(✉)
E-mail: festurvp@mail.ru

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

Карбид гафния находит применение в качестве огнеупорных, жаропрочных и абразивных материалов, а также в твердых сплавах для улучшения его характеристик. Карбид гафния получали путем механохимического синтеза в системе Hf–C. Использовали порошок гафния марки ГФМ-1 дисперсностью ≤50 мкм и чистотой 98,7 %. В качестве углеродсодержащего сырья применяли возобновляемое растительное сырье: мох сфагнум магелланикум (Sphagnum magellanicum), а также листья и стебли кукурузы сорта Катерина СВ. Модификацию углерода с аморфной структурой как компонент для синтеза карбида гафния получали по пиролитической технологии при 950 °С. Далее аморфный углерод проходил химическую отмывку в кипящей смеси кислот ($HCl + HNO_3$). Активацию исходных компонентов и механохимический синтез карбида гафния осуществляли в герметичном контейнере энергонапряженной вибромельницы, работающей при частоте колебаний контейнера 750 $мин^{-1}$ и амплитуде 90 мм. В качестве помольных тел использовали шары из стали ШХ-15 диаметром 15 мм. Фазовый состав порошковых продуктов определяли на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Распределение частиц по размерам и гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec/MikroTec/XT (Fritsch).

Наибольшей дисперсностью обладает порошок, полученный после 25 мин механоактивации смеси (Hf + C), при этом 80 % частиц карбида гафния имеет размер менее 0,5 мкм, а 45 % частиц менее 0,05 мкм. Исследование порошков карбида гафния, полученных после механической активации смеси (Hf + C) с использованием в качестве углеродного агента продуктов пиролиза растительного сырья, показало, что содержание серы в них составляло 0,0010–0,0014 %, в то время как в продуктах, полученных с использованием сажи, оно составило 0,0322–0,0377 %, что превышает полученные значения в 25–30 раз.

Высокая дисперсность и оптимальный химический состав (по сравнению с другими видами углеродного сырья) синтезированного карбида гафния могут быть использованы для применения в порошковой и традиционной металлургии, а также для производства огнеупорных и абразивных материалов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

(✉)
E-mail: gvserov@rambler.ru

© Д. т. н. **Г. В. Серов** (✉), **Ю. С. Земцова**, к. т. н. **С. М. Тихонов**, к. т. н. **А. А. Комиссаров**, к. т. н. **Д. В. Кузнецов**
ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Присутствие в трубной стали коррозионно-активных неметаллических включений существенно снижает коррозионную стойкость труб, используемых на нефтепромыслах. К таким включениям относится алюмомагнезиальная шпинель, появление которой в стали заметно возросло с использованием периклазосодержащих огнеупоров при ковшевой обработке стали. Возможности снижения содержания в металле подобных включений или их модифицирования для устранения коррозионной активности определяются прежде всего технологиями выплавки и обработки жидкой стали.

Рассмотрены результаты плавок низколегированной трубной стали в вакуумной индукционной печи в тигле из плавленого периклаза. Плавки проводили без шлака, для раскисления металла использовали алюминий и редкоземельные металлы. На отдельных плавках раскисление проводили только алюминием, церием и лантаном в присутствии остаточных концентраций алюминия, алюминием и иттрием. Элементный состав неметаллических

включений в литых образцах металла определяли на сканирующем электронном микроскопе. Термодинамическими расчетами оценивали активность кислорода в жидкой стали по ходу выплавки и раскисления. Установлена зависимость состава неметаллических включений от раскисленности расплава и концентрации элемента, определяющего эту раскисленность. Наибольшее присутствие включений алюмомагнезиальной шпинели отмечается в металле плавок, раскисленных алюминием. Включения алюмомагнезиальной шпинели редко встречались при раскислении иттрием и алюминием. При использовании редкоземельных элементов неметаллические включения были заметно модифицированы присутствием этих элементов в виде оксидных или сульфидных фаз.

Проанализирован режим раскисления на производственных плавках низколегированной трубной стали при выплавке в кислородном конвертере и обработке в установках ковш-печь и вакуумирования стали. Установлено влияние количества присаживаемого в расплав алюминия, его содержания в металле по ходу рафинирования на состав образующихся неметаллических включений. Предложены условия раскисления стали для модифицирования включений алюмомагнезиальной шпинели, учитывающие присутствие в стали алюминия, кремния, титана и кальция. Представлены положительные результаты испытаний коррозионных свойств металла опытных плавок.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ЭНТРОПИЯ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ МАСС

(✉)
E-mail: sersok_07@mail.ru

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

Самоуплотнение — это совокупность технологических приемов, основанных на использовании способности компонентов формовочной смеси расширяться при нормальной или повышенной температуре. В отличие от традиционных способов сушки формовочных масс процесс самоуплотнения отличается тем, что влага фильтруется в материале в виде жидкой фазы за счет избыточного давления, развиваемого в замкнутых объемах (перфорированных или гидравлически закрытых). Природа уплотняющего компонента определяет величину внутреннего избыточного давления. При этом интенсивность фильтрационного массопереноса на 3–4 порядка выше переноса влагопроводностью.

Для самоуплотнения системе необходимо сообщать дополнительную энергию, равную энергии активации. Модификатором поля является электроэнергия, вводимая в активные подвижные смеси. Теплота, сообщаемая системе, расходуется на изменение ее внутренней энергии и совершение системой работы в замкнутом объеме. В глинополистирольных массах управляемое электрическое воздействие вызывает термодинамический процесс. Система и ее микроскопические части движутся, вызывая изменение ее кинетической энергии. Среда с изменяющимися давлением и температурно-влажностными условиями представляет значительный интерес. Она позволяет выявить роль тактики ведения самоуплотнения масс при электропрогреве, в приобретении изделиями механической прочности, а также учитывать скорость подъема температуры при выборе оптимальных режимов электротермической обработки. Регулирование напряженного состояния в массе возможно путем варьирования расположением электродов или изменением величины подаваемого электрического напряжения. Этот способ, как наиболее мобильный, широко используется нами в технологии самоуплотнения масс.

Процессы самоуплотнения связаны с активным массопереносом в начальный период и происходят при постоянном уменьшении влагосодержания формовочной смеси. Массоперенос при самоуплотнении осложняется изменением фильтрационных характеристик среды. Применение положений теории фильтрационной консолидации к процессу самоуплотнения позволило получить аналитические зависимости между фильтрационными характеристиками материала и величиной прилагаемого давления. Отжатие усадочной влаги и связанное с ним уменьшение среднего диаметра влагопроводящих капилляров будут продолжаться, пока давление расширяющихся гранул полистирола не будет компенсироваться силами поверхностного натяжения в капиллярах. Внутреннее гидростатическое давление и определяющееся им напряженное состояние матрицы, а также активный массоперенос способствуют диспергированию зерен глины, созданию их более плотной упаковки, препятствуют формированию коагуляционной структуры и тем самым обеспечивают усреднение концентрации дисперсной фазы во всех микрообъемах глиняного теста. При этом создаются условия для формирования более плотной структуры сырца.

Продолжительная электрообработка опасна из-за возможности перегрева массы, испарения и диффузии пара в микрокапиллярах, что ведет к созданию значительных напряжений в сети микрокапилляров за счет диффузии пара. В конечном итоге может наступить разрушение сырца. После прекращения активного прогрева наступает постепенное остывание сырца. Структура гранул полистирола стабилизируется. Изопентан начинает конденсироваться в микроячейках гранул, и происходит релаксация избыточного давления, пропорциональная температуре остывающего материала. Продолжительность этого этапа зависит от теплофизических характеристик материала и конструкции формы. Ввиду малой открытой поверхности адиабатического испарения практически не происходит, а пересушивание периферийных слоев не наблюдается. При температуре материала порядка 40 °С внутренние напряжения релаксируют полностью и

процесс формирования структуры заканчивается. При этом изделия имеют прочность, достаточную для извлечения из формы.

В результате экспериментов по изучению процесса тепло- и массопереноса в условиях самоуплотнения масс установлено:

– основным видом переноса влаги в среде с изменяющимися фильтрационными характеристиками является перенос ее в виде жидкости под действием градиента давления;

– степень уплотнения системы определяется работой против сил капиллярного противодействия и зависит от величины прилагаемого давления, развиваемого при самоуплотнении массы;

– на конечный объем отжимаемой из материала влаги влияют скорость электропрогрева и водопотребность глиняного теста. При скоростях прогрева более 0,15 °С/с конечный объем отжимаемой влаги снижается за счет защемления ее во внутренних слоях материала;

– скорость влагоотжатия пропорциональна скорости роста давления.

Отдельное направление в исследованиях — получение самоуплотнением изделий цилиндрической формы и изделий сложной конфигурации. Выбор параметров, регулирующих процесс самоуплотнения, осуществляется построением аналоговых моделей. В их основу положены базовые физические законы, описывающие тепло- и массоперенос, выделение тепла при электропрогреве, связи между электропроводностью и концентрацией токопроводящей фазы при разных температурах, уплотнение смеси под воздействием избыточного давления.

Метод, заложенный в технологию, позволяет совместить в одной операции ряд процессов: уплотнение минеральной части смеси, удаление усадочной влаги, выштамповывание любого профиля изделий, обеспечение четких граней и хорошей лицевой поверхности. Короткое (40–50 мин) электрогидротеплосиловое воздействие на матрицу позволяет ей быстро набирать структурную прочность, необходимую для немедленной распалубки сырца и установки его на поддоны для кратковременной (2–3 ч) досушки. Малая продолжительность процесса позволяет применять электропрогрев при самоуплотнении любых смесей, содержащих токопроводящую среду, и при любом уплотняющемся компоненте.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. т. н. **В. А. Соколов** (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**
ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия
(✉) E-mail: vsokolov235@yandex.ru

Плавленые гранулированные цирконийсодержащие материалы применяют за рубежом в качестве теплоизоляционной засыпки печных агрегатов и мелющих тел бисерных мельниц. В Российской Федерации производство таких материалов отсутствует; при этом имеются сведения о грануляции металлургических шлаков и получении стеклянных шариков. В данной работе определены основные принципы технологии получения гранулированных материалов методом плавления цирконийсодержащего сырья в электродуговой печи и диспергирования расплава.

Плавление исходных материалов осуществляли в лабораторной электродуговой печи с объемом рабочего пространства 0,08 м^3, оснащенной трансформатором мощностью 430 кВ·А. Для плавки оксидных материалов использовали графитовые электроды диаметром 100 мм. Для устранения возможного восстановления оксидов кремния и циркония, а также получения в составе гранул химически стойкой стеклофазы применяли окислительный метод плавления шихты, обеспечивающий минимальный контакт между графитовым электродом и расплавом во время плавки. Такой режим плавления позволяет получать практически обезуглероженный расплав.

Отработку режимов плавления проводили на основе шихты из цирконового концентрата марки КЦЗ производства ВГМК (Украина). Определен оптимальный электрический режим плавления: I период (50 %) — напряжение на электродах 150 В, ток 1 кА; II период (50 %) — напряжение на электродах 200 В, ток 0,7–0,8 кА. Для получения гранулированных материалов электродуговая печь была дополнительно оборудована расплавоприемником, выполненным из графита, с калиброванным выпускным отверстием, обеспечивающим выпуск струи расплава определенного диаметра; воздушной форсункой, обеспечивающей распыление расплава из расплавоприемника (давление сжатого воздуха, подводимого к форсунке, не превышало 2,5 ат); приемным контейнером с водой и мишенью, ограничивающей пролет гранул после распыления.

Испытания дополнительных узлов электродуговой печи проводили с использованием расплава бакорового состава Бк-33 (химический состав, %: ZrO_2 33, Al_2O_3 51, SiO_2 14, Na_2O 1,2). При загрузке 50 кг шихты на плавку продолжительность ее расплавления составляла 30–40 мин. Подготовленный в печи расплав тонкой струей сливали в расплавоприемник с последующим диспергированием с помощью воздушной форсунки. Гранулированный материал воздушным потоком форсунки направляли на металлическую мишень, расположенную на расстоянии 3 м от печи, и собирали в контейнер, заполненный водой. После охлаждения гранулы извлекали из контейнера, сушили и подвергали рассеву на фракции. Опытными плавками определено, что выход мелких фракций (0,4–2,0 мм) составляет более 80 % и возрастает с увеличением давления сжатого воздуха.

Всего получено 200 кг гранул состава Бк-33. Прочностные свойства гранул состава Бк-33 оценивали на микротвердомере ПМТ-3. Так, среднее значение микротвердости гранул диаметром 2,5 мм составляло 1070 кгс по сравнению с микротвердостью 840 кгс цирконистых гранул типа ER 120 (Франция) и микротвердостью 600 кгс стеклошариков Клинского стеклозавода.

Гранулированный цирконистый материал получали плавлением цирконового концентрата с содержанием 65 % ZrO_2 и 32,5 % SiO_2. Получена опытная партия массой 250 кг при выходе гранул мелких фракций (<1,6 мм) порядка 70–80 %. По данным рентгенофазового анализа, гранулы представляют собой двухфазную систему, состоящую из кристаллической части — бадделеита и стеклофазы, которую формируют кремнезем и примеси циркона (SiO_2, TiO_2, MgO, CaO и др.). По данным петрографических исследований, плавленый гранулированный цирконистый материал имеет неполнокристаллическую структуру, сформированную в основном мелкими зернами бадделеита размерами 0,01–0,03 мм и стеклофазой. Лабораторные плавки шихт разного состава (бакоровых и цирконовых) показали возможность получения гранул размерами 1–5 мм. Однако работа такой установки малопроизводительна и носит периодический характер. Поэтому для промышленного производства гранулированных материалов предложена специализированная установка, к которой разработаны исходные требования.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА С ПОВЕРХНОСТЬЮ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© К. т. н. **А. И. Солдатов**, к. т. н. **С. И. Боровик** (✉)
ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», г. Челябинск, Россия
(✉) E-mail: s2305028@yandex.ru

Интенсивное развитие науки и техники, внедрение новых производственных процессов в металлургии требуют создания высококачественных огнеупорных материалов с повышенными требованиями к эрозионной и химической устойчивости, теплофизическим свойствам, механической прочности и другим показателям, определяющим критерии работоспособности материала в процессе эксплуатации. В последние годы интерес к углеродсодержащим огнеупорам возрастает благодаря их высокой термостойкости и устойчивости к шлаковой коррозии. Одним из основных направлений дальнейшего развития огнеупорных технологий является переход к управлению свойствами материалов. Требования, предъявляемые к огнеупорам данного вида, могут быть с успехом реализованы при обеспечении высокого уровня взаимодействия между основными компонентами рецептуры.

При формировании структуры периклазоуглеродистых огнеупоров основными видами взаимодействия компонентов системы являются ФФС-периклаз и ФФС-углерод. И если первый вид взаимодействия осуществляется за счет образования связи Mg–O–Ph, где PhO — фенольный участок ФФС, то взаимодействие ФФС с поверхностью углеродного компонента изучено в настоящее время недостаточно. Кроме того, определенный интерес представляет процесс взаимодействия фенола с углеродным сорбентом при использовании его в технологии очистки сточных вод от растворенного в них фенола. Это взаимодействие, обусловленное адсорбционной способностью сорбента, будет определять также полноту удаления фенола из водного раствора.

Цель настоящей работы — изучение процесса адсорбционного взаимодействия фенола с поверхностью углеродного материала и влияния структуры поверхности углеродного материала на это взаимодействие. В качестве сорбентов использовали 17 видов углеродных материалов, характеризующихся различиями в степени кристаллической упорядоченности и разнообразным химическим составом поверхностных функциональных групп.

Для исключения влияния удельной поверхности углеродного сорбента на его адсорбцию все показатели пересчитывали на единичный фрагмент поверхности. Адсорбцию фенола проводили в стационарных условиях из водного раствора с концентрациями фенола 0,001 и 0,4 г/л.

Установлено, что при адсорбции из растворов с низкой концентрацией фенола наибольшее влияние на этот процесс оказывают карбоксильные группы поверхности углеродного сорбента, тогда как из растворов с высокой концентрацией фенола наибольшее влияние на этот процесс оказывают карбонильные группы поверхности углеродного сорбента. Это свидетельствует о возможных различиях адсорбционного взаимодействия фенола с углеродной поверхностью при различных концентрациях фенола. При высокой концентрации фенола в водном растворе, когда наибольшее влияние оказывают карбонильные группы поверхности углеродного сорбента, установлено, что основные три вида структур карбонильных групп поверхности углеродного сорбента по степени влияния на адсорбцию фенола могут быть расположены в следующий ряд: кетонные > альдегидные > хиноидные.

Изучены факторы, влияющие на процесс регенерации сорбента после адсорбции на нем фенола. Установлено, что на степень десорбции фенола с поверхности углеродного сорбента наибольшее влияние оказывают условия хранения сорбента после выведения его из адсорбционного процесса и срок хранения такого сорбента. Не рекомендуется хранить сорбент в сухом виде; его хранят только под слоем растворителя. Причем срок хранения такого сорбента не должен превышать 3 сут.

Таким образом, для обеспечения высокого показателя адсорбции фенола и фенольных продуктов на углеродной поверхности необходимо провести регулирование химической структуры поверхности углеродного материала с преимущественным формированием на этой поверхности карбонильных групп. Из числа возможных видов карбонильных групп, способствующих росту адсорбции фенола, наиболее предпочтительно формирование кето-групп, менее предпочтительно — альдо-групп.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛЯТИВНОГО ВЛИЯНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉), к. т. н. **Н. В. Арбузова**
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Развитие инновационных высокотемпературных процессов и технологий формирует потребность в новых материалах, марках стали, сплавах, свободных от загрязнений, ухудшающих свойства и качество металлов. Это повышает требования к ресурсной работоспособности огнеупоров, снижению загрязнений металла продуктами их разрушения и износа, а также к стабильности и эффективности эксплуатации конструкций, выполненных из огнеупоров.

Научные и прикладные результаты исследований огнеупоров, насыщенных углеродом, свидетельствуют о необходимости обновления и дополнения информации о взаимосвязанных фазовых и структурных трансформациях и физико-технических свойствах. Для безобжиговых карбонированных огнеупоров большое значение имеют пороговые температурные условия формирования, приобретения и изменения свойств в циклах производства и эксплуатации: термообработки (243–573 K), карбонирования (573–1273 K), графитизации (>1273 K) и эксплуатации в контролируемых условиях (до 1973 K). Для улучшения физико-технических свойств, повышения надежности и ресурса эксплуатации необходимо исследование потенциальных возможностей регулятивного изменения показателей свойств однонаправленного развития в конкуренции с неоднонаправленным изменением свойств, что приводит к деградации и потере свойств в условиях воздействия факторов нагружения: химических, физико-химических, термомеханических, высокотемпературных.

В огнеупорных изделиях из зернистых материалов по технологическим причинам допускается образование фрагментов и в целом фрагментированных структур с несовершенствами, влияющими на изменение свойств от внешних факторов. Ослабление нагрузки от внешних факторов не возвращает материал в исходное состояние. Для таких структур свойственно противонаправленное (разнонаправленное) развитие характеристик показателей свойств — дивергенция: повышение пористости — снижение шлакоустойчивости, прочности, огнеупорности и т. д. В карбонированных огнеупорах повышается однородность показателей свойств, снижается размерность фрагментов микроструктуры, а также сохраняется способность локализации, снижения напряжений из-за релаксационных процессов, перехода структуры материала в более стабильное состояние.

Упрощенная характеризация ресурсных возможностей огнеупоров и футеровки ограничивается эмпирической величиной линейного износа толщины рабочего слоя футеровки к числу циклов (массе) продукции, выпущенной за этот период, сдерживает разработки, накопление и использование удельных весовых ресурсных характеристик износа (кг/(м^2·ч)) для балансовых весовых расчетов износа огнеупоров в кладке футеровки и продуктов износа огнеупоров (60–70 кг/плавку), перешедших в ванну металлического расплава сталеплавильного ковша и оказывающих негативное влияние на свойства расплава и закристаллизованного металла. Необходимы введение объективного инструментального измерения износа огнеупоров и конструкций из них не в миллиметрах (сантиметрах, метрах), а в граммах (килограммах, тоннах), нормирование требований и параметров качества огнеупоров по вносимым загрязнениям и снижению марочности металла, требующим больших затрат на их устранение, и др.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОБОБЩЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al_2O_3–MgO–C–B–Al–O

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов** (✉), к. т. н. **Н. В. Арбузова**
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Проведены экспериментальные и термодинамические исследования химических и фазовых преобразований в разрезах системы Al_2O_3–MgO–C–B–Al–O_2 с участием твердых и газовых сред с различным потенциалом (окислительным, восстановительным, нейтральным). Установлены образование и сосуществование фаз в

твердом состоянии и пара. Реакции взаимодействия корунда и углерода сопровождаются образованием больших объемов газа в продуктах обжига в интервале 30–2250 °С. Образующиеся в твердом состоянии Al_4C_3, Al_4O_4C, $Al_8B_4C_7$, сосуществующие сочетания с Al_2O_3, MgO с $MgAl_2O_4$ либо как промежуточные участвуют в синтезе карбидных, оксикарбидных или борокарбидных фаз:

$2Al_4O_4C + 4AlBO_2 = 2Al_2O_3 + Al_8B_4C_7$ (1500 K),

$4Al + 4\ Al_2O_3 + 3C = 3Al_4O_4C$ (300–1827 K),

$2Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$ (1970 K),

$2Al + N_2 = 2AlN$ (400 K).

Применительно к выявлению действия антиокислительных добавок продуктов обжига в диапазонах 300–1600 °С в восстановительной среде и 1300–1530 °С в окислительной исследовано изменение газового состава в композиции корунда и углерода с добавками B_4C, Al_4C_3, B, B_2O_3 и Al. До 300 °С изменения фазового состава не происходит. При 1000 °С в восстановительной среде при введении порошка Al образуется Al_4C_3, а при введении металлического алюминия и аморфного бора образуются Al_4C_3 и B_4C. В окислительной среде при 1530 °С полностью выгорает углерод, а карбидные фазы, содержащие Al и B, окисляются до Al_2O_3 и $AlBO_2$, который в присутствии в образце MgO вступает в реакцию с образованием $MgAl_2O_4$. Количество образующегося карбида алюминия в карбонированном огнеупоре при взаимодействии металлического расплава Al с углеродом (при содержании в огнеупоре 3–5 мас. % Al) составляет 4–8 %.

Фазовый состав карбонированного корундового огнеупора может быть таким, мас. %: 65–85 Al_2O_3, 10–25 C, 5–10 Al_4C_3, карбонированного шпинельнокорундового материала, мас. %: 75–95 Al_2O_3, 5–24 $MgAl_2O_4$, до 1 % C. До 1300 °С в огнеупорах присутствует 4–6 мас. % Al_4C_3, выше 1530 °С Al_4C_3 в окислительной среде трансформируется в Al_2O_3, а при введении в состав периклаза — в шпинель. Полагаем, что составы огнеупорных материалов, сложенные ансамблем фаз Al_2O_3–$MgAl_2O_4$–твердый раствор Al_2O_3 и $MgAl_2O_4$–Al_4C_3–$Al_8B_4C_7$ с высокой температурой плавления, химически устойчивы в расплавах черных и цветных металлов и смогут стать группой «белых» огнеупоров для получения высокочистых металлов и сплавов. Это подтверждено лабораторными опытами с расплавами Cr, Fe, Ni, Co, Cu и Al.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

МОДИФИКАЦИЯ ШЛАКОВ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ КОРРОЗИИ ФУТЕРОВКИ И ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТАМИ ВЯЖУЩИХ СИСТЕМ

© Д. т. н. **С. А. Суворов**, к. т. н. **В. В. Козлов**(✉), **А. В. Иванов**, **К. С. Погодина**

(✉)
E-mail: chemic@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Санкт-Петербург, Россия

Шлаковая коррозия — одна из главных причин досрочного вывода из эксплуатации футеровки агрегатов внепечной обработки стали. Кроме того, существует серьезная проблема силикатного распада металлургических шлаков вследствие образования двухкальциевого силиката C_2S, который кристаллизуется при охлаждении шлакового расплава, проникшего в неплотности футеровки, и может вызывать сколы и растрескивание огнеупоров (за счет β–γ-перехода C_2S), значительно снижая ресурс футеровки. Силикатный распад выражается еще и в том, что затвердевший шлак рассыпается в пылеобразную шлаковую муку, которая разносится ветром на значительные расстояния, загрязняет почву и ухудшает экологическую обстановку в районах, прилегающих к шлакоотвалам и шлаковым хранилищам.

На кафедре ХТТНиСМ СПбГТИ(ТУ) разработаны математическая модель и программное обеспечение для моделирования равновесного субсолидусного фазового состава системы $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–FeO–Fe_2O_3$ для определения областей первичной кристаллизации фаз, оценки температуры ликвидуса расплавов. Предложенное решение может быть применено для целенаправленной модификации сталеплавильных шлаков для их стабилизации и управления шлаковой коррозией. Правильность предложенного математического подхода подтверждается экспериментальными исследованиями образования фаз как продуктов взаимодействия огнеупоров с синтетическими шлаками методом рентгенофазового анализа синтетических шлаков химического состава, мас. %: CaO 43–67, MgO 2–8, Al_2O_3 5–40, SiO_2 8–21. Предлагаемая методика моделирования фазообразования шлаковых систем может быть применена не только для модификации химического состава шлаков для повышения ресурса футеровки металлургического агрегата, но и для синтеза фаз, обладающих вяжущими свойствами, для использования в производстве бетонов.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВИХРЕВОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ (ВЭГ)

(✉)
E-mail: suvorov8225@yandex.ru

© **Д. С. Суворов**[1](✉), **Б. Б. Хайдаров**[1], **Д. В. Лысов**[1], **П. А. Жукова**[1], **В. И. Казаков**[2], к. т. н. **В. В. Горчаков**[3], к. т. н. **Д. В. Кузнецов**[1]

[1] ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия
[2] ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия
[3] ООО НПП «Интор», г. Новочеркасск, Россия

Снижение материальных затрат на тонну производимой стали — одно из важнейших поисковых направлений работы металлургических предприятий. В частности, улучшение эксплуатационных характеристик огнеупорных материалов является важной задачей как с прикладной, так и с материаловедческой точки зрения. Решение этой задачи позволит повысить не только качество выпускаемой продукции, но и производительность и рентабельность производства. Помимо разработки принципиально новых видов огнеупорных изделий возможно модифицирование уже имеющихся материалов с применением различных высокодисперсных модифицирующих добавок.

Исследовано влияние наномодифицирования на структурные и физико-механические показатели муллитокорундовых огнеупоров разного типа (для фурм УПК и опорных блоков тележек методической печи). Показана возможность применения вихревого электромагнитного гомогенизатора для значительного улучшения эксплуатационных характеристик огнеупоров. Установлены эффективность использования и оптимальная концентрация нанодисперсного диоксида кремния. Образцы, полученные в ходе работы, исследовали с применением современных методик. Исследования выполняли с использованием вихревого электромагнитного гомогенизатора (ВЭГ-80), который был разработан и изготовлен НПП «Интор» совместно с кафедрой ФНСиВТМ НИТУ «МИСиС».

По результатам работы определены оптимальные параметры процесса модифицирования огнеупорных материалов разного назначения с точки зрения влияния на их физико-химические параметры. Оптимальная концентрация наночастиц SiO_2 в образцах бетонов составила 0,8 мас. % в пересчете на массу вяжущего материала (0,04 мас. % в пересчете на массу бетона). На лабораторных образцах из бетонов для блоков и фурм достигнуто достоверное увеличение истинной пикнометрической плотности на 11 и 20 % соответственно. При этом прирост прочности лабораторных образцов после обжига составил 23,8 (на бетоне для блоков) и 32,1 % (на бетоне для фурм). На основании полученных данных предложены оптимальные режимы модифицирования с использованием установки вихревой электромагнитной гомогенизации для производства опытных партий бетонов для опорных блоков для проходных тележек методической печи ЛПЦ-3 (North Cast ABL 70.022) и неформованных бетонов для фурм верхней продувки металла аргоном в сталеразливочном ковше в установке печь-ковш (North Cast BL 80.023/01). Результаты исследований и испытаний указывают на возможность за счет наномодифицирования улучшить эксплуатационные параметры муллитокорундовых изделий не менее чем на 20 %. Промышленное освоение предлагаемой технологии обеспечит существенный экономический эффект за счет снижения затрат на закупку огнеупорных материалов и увеличения межремонтного цикла.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ МЕТАЛЛОПРИЕМНОГО УСТРОЙСТВА СЛЯБОВЫХ МНЛЗ НА ДВИЖЕНИЕ МЕТАЛЛА В ПРОМЕЖУТОЧНОМ КОВШЕ ПРИ ОТКЛОНЕНИИ СТРУИ ОТ ТРЕБУЕМОГО ПОЛОЖЕНИЯ

(✉)
E-mail: ssuharev@magnezit.com

© **С. В. Сухарев**[2](✉), к. т. н. **А. В. Заболотский**[3], **П. В. Котровский**[1], к. т. н. **М. Ю. Турчин**[1]

[1] ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия
[2] ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия
[3] ООО «Группа «Магнезит», Санкт-Петербург, Россия

Работа посвящена оценке влияния конструкции металлоприемного устройства в промежуточном ковше слябовых МНЛЗ на снижение турбулентности потоков при отклонении струи металла в процессе разливки от требуемого положения. Приведены результаты компьютерного моделирования встречающихся в производственной практике вариантов смещения струи металла из сталеразливочного ковша в промежуточный от целевой точки ввода. Проведено сравнение распределения потоков металла в промежуточном ковше с разными конструкциями металлоприемников. Даны рекомендации по снижению турбулентности потоков для рассмотренных случаев.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОЛЫХ СТЕРЖНЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

(✉)
E-mail: chij@ism.ac.ru

© **А. П. Чижиков** (✉), к. т. н. **П. М. Бажин**, д. ф.-м. н. **А. М. Столин**

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

Для получения компактных керамических изделий в ИСМАН был разработан метод СВС-экструзии, который за счет сочетания процессов горения в режиме СВС и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования позволяет в одну технологическую стадию получать изделия заданных формы и размера из порошков исходных компонентов. Схема реализации метода показана на рисунке: прессованная порошковая заготовка помещается в специальную пресс-форму, при помощи инициирующего устройства запускается процесс СВС, волна горения проходит по образцу. После некоторого времени задержки прикладывается внешнее давление, и горячая масса синтезированного материала через формующую матрицу выдавливается в калибр. Такая схема процесса позволяет достичь высокой степени деформации материала, что дает возможность получать изделия, близкие по плотности к теоретической.

Обычно в технологической практике СВС-экструзии формованию подвергаются кристаллические материалы, обладающие способностью к пластическому течению при высоких температурах. Однако если в ходе реакции образуется большое количество жидкой фазы, а процесс выдавливания начинается до ее кристаллизации, то в ходе экструзии в калибре формируется полый стержень. Формирование таких стержней можно объяснить возникновением эффекта разбухания струи в процессе экструзии. Этот эффект хорошо изучен в технологии полимеров и заключается в увеличении диаметра струи материала в 3–4 раза при выдавливании его через узкий канал небольшой длины. Возникновение этого эффекта в полимерных жидкостях связано с их структурой, а именно наличием длинных полимерных цепочек, а также их полидисперсностью. Благодаря такой структуре полимерные жидкости могут обладать вязкоупругими свойствами. При больших скоростях деформации при выдавливании в узкий канал в материале накапливается упругая деформация, которая при выходе из канала релаксирует, приводя к увеличению диаметра струи.

Структура СВС-материалов не похожа на структуру полимеров. Однако возникновение схожего эффекта можно объяснить проявлением у продуктов горения при экструзии вязкоупругих свойств. Это может быть связано с тем, что в ходе СВС образуется большое количество жидкой фазы за счет легкоплавких исходных компонентов. Одновременно с образованием расплава в зоне горения происходит образование полидисперсных тугоплавких продуктов синтеза. Таким образом, за зоной горения образуется расплав с распределенными по нему закристаллизовавшимися частицами продуктов синтеза разного размера, т. е. вязкоупругая жидкость, аналогичная по структуре расплаву полимеров.

В данной работе методом СВС-экструзии были получены керамические стержни на основе Al_2O_3 длиной более 100, диаметром 6 и внутренним диаметром 3 мм, которые могут найти практическое применение как элементы цилиндрических тиглей в металлургии.

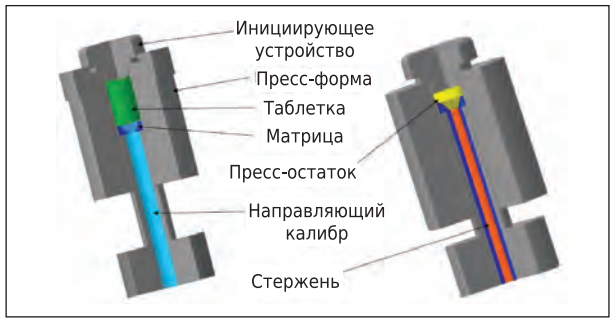


Схема процесса СВС-экструзии

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ SiC–AlN И ЕГО СВОЙСТВА

(✉)
E-mail: gulya-ka11@yandex.ru

© К. т. н. **Ш. Ш. Шабанов**, к. ф.-м. н. **Г. Д. Кардашова** (✉)

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала, Россия

Керамические материалы SiC–AlN являются одними из перспективных в современной высокотемпературной электронике. Известно, что одной из главных технологических проблем при получении керамики на основе SiC является высокая плотность. В данной работе исследованы микроструктура и тепловые свойства керамических материалов SiC–AlN.

Керамика SiC–AlN была получена методом горячего прессования в среде N_2 при температуре ниже 2170 K и давлении до 35 МПа в течение 1 ч. Для получения керамики SiC–AlN использовали зеленый порошок SiC и AlN со средней дисперсностью 2,4 и 1 мкм соответственно. Порошки измельчали и смешивали в следующих соотношениях: 0,9SiC–0,1AlN; 0,7SiC–0,3AlN; 0,5SiC–0,5AlN; 0,3SiC–0,7AlN и 0,1SiC–0,9AlN. Для керамики SiC–AlN плотность образцов в интервале составов с 30–90 мас. % AlN остается практически постоянной и соответствует теоретической плотности. Кажущая-

ся плотность образцов с 10 мас. % AlN составляет в среднем $3{,}16 \cdot 10^3$ кг/м^3, что соответствует пористости около 1,6 %. У образцов с 30–90 мас. % AlN плотность в среднем колеблется в пределах $3{,}21 \cdot 10^3$–$3{,}22 \cdot 10^3$ кг/м^3.

Были проведены химический и структурный анализы образцов $SiC_{0,7}$–$AlN_{0,3}$, $SiC_{0,5}$–$AlN_{0,5}$, $SiC_{0,3}$–$AlN_{0,7}$, $SiC_{0,1}$–$AlN_{0,9}$ после травления в 47,7 %-ной плавиковой кислоте в течение 13 ч при комнатной температуре. По данным химического состава, содержание кислорода уменьшилось, что позволяет предположить удаление оксидной пленки вследствие травления. Рельефная поверхность образцов свидетельствует о наличии различных соединений, что подтверждается полученным спектром: в ямках присутствуют соединения алюминия и азота, а на возвышенностях — кремния и углерода. Средний размер зерна 2–5 мкм. Присутствуют также нанозерна размерами менее 100 нм.

Были исследованы зависимости теплопроводности, теплоемкости и ТКЛР керамики SiC–AlN исследованных составов в диапазоне 300–1200 K. Установлено, что теплопроводность керамики SiC–AlN уменьшается с ростом температуры и содержания AlN в SiC: от 35 Вт/(м·K) у состава с 10 мас. % AlN при 300 K до 3–5 Вт/(м·K) у состава с 90 мас. % AlN при 1200 K; ТКЛР увеличивается с ростом температуры и содержания AlN в SiC; удельная теплоемкость повышается с ростом температуры и вблизи температуры Дебая переходит к насыщению.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

ОГНЕУПОРНЫЕ БЕТОНЫ НА ОСНОВЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ЦЕМЕНТОВ

© Д. т. н. **Г. Н. Шабанова** (✉), д. т. н. **А. Н. Корогодская**

(✉) E-mail: gala-shabanova@ukr.net

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, г. Харьков, Украина

В настоящее время основными тенденциями развития огнеупорной промышленности в мире являются: увеличение ассортимента огнеупорных изделий и материалов, которые обеспечивают высокие показатели стойкости в условиях службы в современных металлургических агрегатах; расширение области применения огнеупорных наливных масс и бетонов, не требующих для формования изделий и футеровки дорогостоящего оборудования; создание новых высокоэффективных видов огнеупорных материалов и изделий, а также огнеупорных систем, имеющих высокий потенциал в обеспечении текущего ремонта футеровки в процессе ее эксплуатации. При этом основной эффект по снижению удельного расхода огнеупоров достигается за счет создания новых видов огнеупорных материалов и технологических усовершенствований при их производстве.

В этом плане украинская металлургия ощущает жесткий дефицит высококачественных огнеупорных изделий, которые обеспечивали бы эксплуатационные показатели, соответствующие лучшим мировым аналогам. Решение этой проблемы представляется возможным только в случае привлечения соответствующих научных разработок и лицензионных ноу-хау. На кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей НТУ ХПИ разработаны составы алюмохромитных цементов с использованием в качестве исходных материалов отходов химической промышленности. Установлено, что полученные материалы являются перспективными для разработки новых составов огнеупорных коррозионностойких конструкционных материалов.

- Разработаны составы высокопрочных огнеупорных бетонов на основе алюмохромитных цементов с различными заполнителями, которые характеризуются следующими показателями: предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут твердения 49–56 МПа; открытая пористость 10,9–11,6 %; огнеупорность 1800–2000 °C; термостойкость (1300 °C – вода) более 25 теплосмен; температура начала деформации под нагрузкой 0,2 МПа 1510–1560 °C; ТКЛР $8{,}4 \cdot 10^{-6}$–$11{,}6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; степень разупрочнения в интервале 20–1000 °C 11,4–17,6 %; коррозионная стойкость (по глубине проникновения) для основного доменного шлака 2 мм, для расплава металла — отсутствует.
- Проведены физико-химические исследования бетонов на основе алюмохромитных цементов и установлено, что до обжига все образцы бетонов имеют плотную, практически беспористую структуру, что обусловливает высокую шлако- и металлостойкость материала. В процессе эксплуатации видимых видоизменений огнеупорного бетона не происходит, даже при температурах выше 1600 °C.
- Разработана общая технологическая схема производства тугоплавких неформованных материалов на основе алюмохромитных цементов, по которой предусмотрено производство сухих огнеупорных бетонных смесей, бетонных масс для создания монолитной футеровки и сложнопрофильных изделий, бетонных изделий для формирования футеровки блоками. При необходимости технологическая схема может быть модифицирована под конкретное производство и разнообразную выпускаемую продукцию.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

СТОЙКОСТЬ К ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЮ ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ, УПРОЧНЕННОЙ КОРУНДОМ

(✉)
E-mail: tambovbest@yahoo.com

© К. ф.-м. н. **А. В. Шуклинов** (✉), д. ф.-м. н. **А. А. Дмитриевский**, к. ф.-м. н. **А. О. Жигачев**, **Д. Г. Жигачева**, **Т. А. Дьячек**, к. ф.-м. н. **Н. Ю. Ефремова**, **Г. В. Григорьев**, **А. А. Топчий**
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», г. Тамбов, Россия

Начиная с 1975 г. (обнаружена возможность контроля над фазовым превращением тетрагональной фазы t-ZrO_2 в моноклинную m-ZrO_2 путем введения стабилизирующих добавок) область практических приложений циркониевой керамики непрерывно расширяется. Вместе с этим возрастают требования к ее рабочим характеристикам, в первую очередь к соотношению прочность : пластичность (твердость : вязкость разрушения) при сохранении стойкости к внешним (в том числе тепловым) воздействиям. Одним из наиболее действенных способов улучшения механических свойств циркониевой керамики является ее упрочнение введением корунда (Alumina-Toughened Zirconia — ATZ). В реальных условиях эксплуатации изделия из ATZ могут быть подвержены многократным (циклическим) тепловым воздействиям, что накладывает соответствующие требования на стойкость ATZ к тепловым нагрузкам. В связи с этим цель работы заключалась в исследовании влияния термоциклирования циркониевой керамики, упрочненной корундом, на ее структуру, фазовый состав и механические свойства.

Для изготовления образцов нанодисперсные порошки ZrO_2, CaO (стабилизатор тетрагональной фазы t-ZrO_2) и Al_2O_3 смешивали в следующих пропорциях: концентрация CaO C_{CaO} = 6,5 мол. % (по отношению к ZrO_2), корунда $C_{Al_2O_3}$ = 5 мас. % (по отношению к CaO–ZrO_2). Более детально методика подготовки образцов описана в статье: Дмитриевский А. А., Жигачев А. О., Жигачева Д. Г., Тюрин А. И. ЖТФ. 2019. Т. 89, № 1. С. 107–111). Термоциклирование проводили в несколько этапов с последовательным повышением температуры (T_1 = 150 °C, T_2 = 300 °C, T_3 = 500 °C и T_4 = 800 °C). Каждый этап состоял из пяти циклов нагрева, выдержки при достигнутой температуре в течение 1 ч и охлаждения. Фазовый состав, микротвердость и вязкость разрушения определяли после каждого цикла термических воздействий. Кроме того, на разных этапах термообработки получали СЭМ-изображения поверхности образцов.

Установлено, что циклическая термообработка исследуемой ATZ-керамики не вызывает существенных изменений фазового состава ZrO_2 и, как следствие, микротвердости H и вязкости разрушения K_{Ic} материала (см. таблицу), а также состояния поверхности.

Таким образом, разработанная ATZ-керамика демонстрирует высокую стойкость к циклическим тепловым воздействиям. При этом следует отметить, что исследованный интервал тепловых воздействий включает значения температур, достигаемых в неэкстремальных условиях эксплуатации керамических изделий. Достигнутые показатели (стойкость структуры поверхности, фазового состава и механических свойств ATZ-керамики по отношению к термоциклированию) представляют интерес для практических приложений, в том числе для использования изделий при повышенных температурах.

T, °C	$C_{m\text{-}ZrO_2}$, %	$C_{t\text{-}ZrO_2}$, %	$C_{c\text{-}ZrO_2}$, %	H, ГПа	K_{Ic}, МПа·м$^{1/2}$
0	10	87	3	12,60	5,60
150	11	85	2	12,30	5,75
300	10	87	3	12,75	5,85
500	12	86	2	12,30	5,55
800	12	87	1	12,70	5,70

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405). Результаты были получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г. Р. Державина. Авторы благодарят Александра Жигачева за помощь в получении СЭМ-изображений.

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

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

(✉)
E-mail: tyarushina@magnezit.com

© К. т. н. **Т. В. Ярушина**[1] (✉), к. т. н. **М. Ю. Турчин**[1], **М. А. Ерошин**[1], к. х. н. **В. Е. Мурадян**[2]
[1] ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия
[2] ООО «ОКСиАл.ру», г. Новосибирск, Россия

Однослойные углеродные нанотрубки (УНТ) являются новой универсальной добавкой, способной менять и усиливать функциональные свойства различных материалов, в том числе огнеупорных. УНТ представляют собой свернутый в цилиндр графеновый лист толщиной в один атом. Обычно диаметр однослойных УНТ составляет от 0,8 до 5,0 нм, длина от 1 до 500 мкм. Главное свойство УНТ заключается в их сверхпроводимости — чрезвычайно высокой электропроводности, соответствующей баллистическому механизму переноса заряда (они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр), и в электроэмиссионных характеристиках. Приложенное к УНТ магнитное поле приводит к появлению новых энергетических уровней электронов, что дополнительно повышает их электропроводность. Сразу после синтеза УНТ слипаются в

пучки из десятков нанотрубок, что ведет к частичной потере их функциональных свойств. Чтобы добиться максимальной эффективности от введения УНТ в огнеупор, пучки необходимо разбить.

Известно, что сверхпроводимость в материале возникает при образовании так называемых «куперовских пар» — объединений двух электронов, а две области сверхпроводника, разделенные тонким слоем изолирующего материала, образуют «джозефсоновский переход». Эффект Джозефсона заключается в движении электрического тока через переход после сообщения системе заряда и даже в отсутствие электрического и магнитного полей. Добившись от матричной части углеродсодержащих огнеупоров способности к «джозефсоновскому переходу», можно радикально улучшить структуру и свойства их коксового каркаса, добиться новых, необычных свойств.

Из всех исходных компонентов периклазоуглеродистых изделий периклаз характеризуется наименьшей электропроводностью — около 10^{-8} См/м, поэтому его можно отнести к изолирующим материалам. Смесь тонкодисперсного периклаза и однослойных УНТ была обработана в специальной установке активации процессов во вращающемся электромагнитном поле, и с ее использованием на промышленном прессе HPF-IV-2000 были изготовлены в виде изделий нормальных размеров (230×115×65 мм) модельные образцы периклазоуглеродистых изделий с ультранизким содержанием углерода. Опыт показал, что использование обработанной во вращающемся электромагнитном поле матрицы с добавкой одностенных УНТ значительно повлияло на важнейшие физико-технические свойства изделий как после термообработки, так и после коксования при 1000 °С. Кажущаяся плотность изделий увеличилась от 3,07 до 3,16 г/см^3 после термообработки и от 3,02 до 3,14 г/см^3 после коксования. Предел прочности при сжатии после термообработки увеличился на 69,88 %, динамический модуль упругости снизился на 16,64 %. После коксования предел прочности при сжатии увеличился на 468,57 % (!), динамический модуль упругости снизился на 5,87 %. Повысился предел прочности при изгибе в диапазоне 600–1400 °С; значительно уменьшилась теплопроводность в области 400–950 °С, причем с тенденцией замедления снижения скорости с ростом температуры (для огнеупора с модифицированной матрицей); снизились показатели относительного удлинения и ТКЛР в диапазоне 20–1500 °С.

Известно, что увеличение модуля упругости неблагоприятно сказывается на стойкости изделий к тепловому удару и добиться его снижения при повышении прочности при сжатии, особенно после коксования при 1000 °С, весьма сложно. При введении одностенных УНТ в шихту при значительном увеличении прочности при сжатии изделий и после термообработки, и после коксования наблюдается эффект снижения динамического модуля упругости, а следовательно, термостойкость и коррозионная стойкость изделий возрастают. Введение однослойных УНТ в матрицу огнеупора путем обработки во вращающемся электромагнитном поле положительно и существенно влияет на физико-технические показатели огнеупоров состава MgO–C с ультранизким содержанием углерода.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ СХЕМ ФУТЕРОВКИ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

© К. т. н. **Л. М. Аксельрод** (✉), **В. Гартен**
VGH AG — Victoria Garten Hüttenindustriebedarf AG, г. Дюссельдорф, Германия

(✉)
E-mail: axelrodlev@yandex.ru

Решение задач внепечной обработки стали превратило сталеразливочный ковш в многофункциональный агрегат. Разнообразие технологий и огнеупорных материалов позволяет с учетом реальных условий эксплуатации сталеразливочных ковшей осуществлять поиск технических решений производственных задач, включая оценку влияния на качество конечной продукции и оптимизацию схем футеровки сталеразливочных ковшей. Важная составляющая предлагаемых технических решений — наличие специалистов, разрабатывающих технический проект, контролирующих качество производимых огнеупорных материалов и осуществляющих авторский надзор за выполнением футеровочных работ, а также передающих специалистам заказчика опыт безаварийной и экономически оптимальной технологии эксплуатации футеровки сталеразливочных ковшей. Если для шлакового пояса сталеразливочного ковша нет альтернативы периклазоуглеродистым огнеупорам, то для футеровки стен и дна имеется множество вариантов с использованием формованных изделий — периклазо-, периклазоалюмо-, алюмопериклазо-, доломитоуглеродистых; алюмопериклазовых и алюмошпинельных формованных (безуглеродистых) ковшевых изделий, а также алюмопериклазовых и алюмошпинельных бетонов. При этом существует множество подвидов по содержанию оксидов и углерода, фазовому составу и так далее каждого из этих видов огнеупорных материалов, рекомендуемых для конкретных условий эксплуатации.

Выбор футеровки основывается на множестве факторов — от желания улучшить качество стали, снизить температурные потери металла, увеличить вместимость

ковша или высоту свободного борта, повысить производительность и т. д. до обеспечения безаварийной эксплуатации теплового агрегата. Накоплен достаточный опыт применения указанных огнеупорных материалов в различном сочетании в зависимости от задачи и условий эксплуатации сталеразливочных ковшей. Стремление заказчика снизить удельные затраты на огнеупоры традиционно сосредоточено на оптимизации затрат на футеровку ковшей, как наиболее «огнеупороемкого» агрегата в сталеплавильном производстве, и решается обоснованным выбором как огнеупорного материала, так и технологии ухода за футеровкой в процессе ее эксплуатации. Экономическая составляющая оценки эффективности использования огнеупоров в футеровке сталеразливочных ковшей все чаще основывается на многофакторном показателе: совокупная стоимость владения огнеупорными материалами (TCO — Total Costto Ownership), который учитывает как прямые, так и косвенные затраты владельца футеровки сталеразливочного ковша. Из этой оценки следует, что не всегда низкая цена на огнеупоры оптимальна с точки зрения влияния на себестоимость конечной продукции.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПЕНОКЕРАМИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАБОЧЕГО СЛОЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

(✉)
E-mail: spets@spetsogneupor.ru

© **Е. Н. Демин**[1], **А. А. Речкалов**[2] (✉)
[1] DEMIN SRM GmbH, г. Мюнхен, Германия
[2] ООО «СпецОгнеупорКомплект», Екатеринбург, Россия

Для повышения температуры эксплуатации рабочего слоя волокнистой теплоизоляции и проведения локального горячего и холодного ремонта футеровки на основе муллитокремнеземистого, магнезиальносиликатного и базальтового волокна разработано и в настоящий момент внедряется защитное покрытие, которое позволяет повысить максимальную рабочую температуру на 300–400 град. Это дает возможность использовать в качестве рабочего теплоизоляционного слоя материалы с более низкой температурой применения (в частности, базальтовую волокнистую теплоизоляцию) там, где обычно используется муллитокремнеземистая, а зону применения муллитокремнеземистой и биорастворимой магнийкальцийсиликатной с максимальной температурой эксплуатации 1150 °С расширить до зоны применения волокнистой футеровки с добавкой ZrO_2 и повышенным содержанием Al_2O_3. Известно, что чем выше температура применения волокнистой теплоизоляции, тем выше ее цена, причем на отдельные волокнистые материалы цены могут различаться в разы.

Покрытия изготавливают под конкретные условия эксплуатации и конкретный химический состав футеровки. При нанесении покрытия на футеровку не требуется никакой дополнительной обработки и подготовки поверхности. Покрытие на готовую футеровку наносится пульверизатором или другим удобным инструментом толщиной от 1 до 3 мм и в процессе нагрева увеличивается в объеме в 9–12 раз с образованием пенокерамического защитного слоя. Существенное преимущество разработанного покрытия — возможность его использования в качестве ремонтного материала волокнистой теплоизоляции любого химического состава. При совместном торкретировании с добавками измельченного керамического волокна возможен ремонт изношенных или разрушенных зон теплоизоляционной футеровки толщиной до 300 мм. Кроме того, покрытие улучшает механические свойства самой рабочей поверхности и может быть использовано в тех зонах, в которых применение волокна ограничено скоростью воздушно-газовых потоков.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПЛАСТИЧНЫЕ ПОЛУСУХИЕ МАССЫ КАК НОВЫЙ ВИД НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРОВ

(✉)
E-mail: spets@spetsogneupor.ru

© **Е. Н. Демин**[1], **В. Г. Савкин**[2], **А. А. Речкалов**[2] (✉)
[1] DEMIN SRM GmbH, г. Гёрсрид, Германия
[2] ООО «СпецОгнеупорКомплект», Екатеринбург, Россия

Для уменьшения затрат на изготовление новой футеровки и ремонта старой разработана гамма огнеупорных материалов, не требующих громоздкого подготовительного оборудования для изготовления и монтажа футеровки, а также специфических знаний в области технологии огнеупоров. Эти материалы позволят непрофильным потребителям как изготавливать новую футеровку, так и проводить различные виды локального или капитального ремонта тепловых агрегатов. К таким потребителям можно отнести деревообрабатывающую, пищевую, сельскохозяйственную отрасли и ЖКХ. Возможно, эти материалы смогут заинтересовать традиционных потребителей — металлургов, машиностроителей, энергетиков, нефтепереработчиков. Авторы предлагают способ изготовления футеровки тепловых агрегатов с применением нескольких видов материалов, предназначенных именно для этого способа. Предлагаемый способ позволяет сделать процесс изготовления футеровки более практичным, технологичным и менее

затратным. Что касается пластичных плотных огнеупорных масс, они поставляются заказчику в готовом виде и не требуют дополнительной подготовки, в том числе увлажнения, перемешивания и других трудоемких операций, связанных с использованием специального оборудования.

ООО «СпецОгнеупорКомплект» производит полусухие пластичные массы влажностью от 7 до 15 % в виде брикетов определенных размеров, согласованных с заказчиком. Главным образом эти пластичные массы используют для ремонта участков сталеплавильных агрегатов в виде обортовочных масс, ремонтных смесей и защитных обмазок. Поскольку заказы на такую продукцию начали увеличиваться, появился спрос не только на алюмосиликатные материалы, но и на высокоглиноземистые и магнезиальные, было решено поставлять потребителю готовые массы, которые могли бы изготавливаться под требования заказчика и под конкретные условия эксплуатации, о которых потребитель, не имеющий в штате специалистов-огнеупорщиков, может и не знать в силу своей специ-фичности.

Ближайшие перспективы и преимущества масс этого типа:

– возможность использования материалов основного состава, таких как магнезит (периклаз). Кроме того, в качестве заполнителя могут быть использованы алюмомагнезиальная шпинель и хромшпинелиды;

– удобство монтажа футеровки: без опалубки, в горизонтальной или в вертикальной плоскости, не требуется дополнительного оборудования (смеситель, вибраторы);

– график сушки и разогрева как минимум в 2,5 раза короче, чем при футеровании бетоном;

– реальная замена масс на ортофосфорной кислоте типов МК-90, ММКН-90;

– более высокие эксплуатационные характеристики, чем у корундовых масс на жидких фосфатных связующих (термостойкость, теплоизоляционные свойства);

– возможность замены сухих набивных масс для футеровки индукционных печей и исключение из операции выплавляемых или съемных шаблонов.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ГЛОБАЛЬНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНОЗЕМОШПИНЕЛЬНОЙ ФУТЕРОВКИ В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОМ КОВШЕ

(✉)
E-mail: mail@izometica.ru

© **С. Клаус**[1] (✉), **А. Бур**[1], **Дж. Даттон**[2]
[1] Компания Almatis GmbH, г. Франкфурт-на-Майне, Германия
[2] г. Стоурбридж, Соединенное Королевство

Разработки в области производства высококачественных сталей, например для автомобильной промышленности, требуют пересмотра состава футеровки сталеразливочного ковша. Наряду с продолжительностью службы футеровки и прямыми затратами на огнеупоры при расчете «совокупной стоимости владения» важное значение приобрели вместимость сталеразливочного ковша, факторы, влияющие на качество стали, и оптимизация энергопотребления. Рассмотрено развитие концепции глиноземошпинельной футеровки, а также представлены специфические достоинства современной футеровки сталеразливочного ковша. Недавние события, связанные с наличием и ценообразованием на периклаз из Китая, послужили поводом для дискуссий и проектов, касающихся оценки применения глиноземошпинельных материалов взамен периклазоуглеродистых в футеровке сталеразливочного ковша.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ОБЪЕДИНЕННАЯ КОМПАНИЯ KROSAKI AMR REFRACTARIOS – REFRACTARIA (ИСПАНИЯ) — ПОСТАВЩИК ПОЛНОГО СПЕКТРА ВЫСОКОКЛАССНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПЕЧЕЙ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТИ

(✉)
E-mail: andrey@cemmet.com

© **А. С. Спицин** (✉)
Региональный представитель Krosaki AMR Refractarios S.A.u. и Refractaria (Испания), Москва, Россия

Krosaki AMR Refractarios S.A.u. и Refractaria S.A. — обе испанские фирмы с конца 2018 г. формируют единую компанию в составе корпорации Krosaki Harima (Япония), которая входит в число пяти крупнейших мировых производителей огнеупорных материалов. Номенклатура выпускаемой фирмами продукции позволяет предлагать потребителю комплексную поставку, включающую периклазовые, периклазошпинельные и алюмосиликатные огнеупоры. Благодаря высоким стандартам производства, передовой научной базе и сырьевым материалам высочайшего качества продукция обеих фирм обеспечивает снижение удельного расхода на огнеупоры благодаря достижению существенно более длительного срока службы. Наличие необходимых пресс-форм позволяет производить

изделия для вращающихся печей и вертикальных шахтных печей различного типа.

Наиболее применяемыми марками огнеупоров являются периклазовые E и KB100, периклазошпинельные MX90, MLA и MLS; андалузитовые ANDAL 64E и ANDAL 64SP, бокситовые BERAL, а также материалы с содержанием карбида кремния — CARBAL 10 и CARBAL 1050. Среди заказчиков крупные производители извести и целлюлозно-бумажные комбинаты, включая Lhoist Group (Франция, Испания, Германия), CalcinorGroup (Испания, Марокко, Венгрия), Texas Lime Company Cleburne (США), Nordkalk Koping (Швеция), National Pulp Company of Spain (Испания).

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ЭКСПЛУАТАЦИЯ МОНОПЛИТ ГРУППЫ «МАГНЕЗИТ» В ТРЕХПЛИТНЫХ ПОВОРОТНЫХ ЗАТВОРАХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ КОВШЕЙ ММК

(✉)
E-mail: opitsik@magnezit.com

© К. т. н. **М. Ю. Турчин**, **М. А. Ерошин**, **О. Н. Пицик** (✉), **Е. А. Киселева**
ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

На Саткинской производственной площадке Группы «Магнезит» освоено производство цельнокерамических плит периклазошпинельного состава. Начиная с 2015 г. периклазошпинельные плиты марки ППш-90, изготовленные на основе плотноспеченного периклаза с массовой долей MgO >98,0 %, успешно эксплуатировались в трехплитных затворах ККЦ ММК. Для улучшения их эксплуатационных показателей разработана технология производства периклазошпинельных моноплит на основе высокочистого плавленого периклаза собственного производства, пропитанных импрегнатом. Огнеупорам присвоена марка ППш-88. Первые промышленные испытания плит марки ППш-88 формата № 3–60 проведены в шиберных затворах сталеразливочных ковшей в условиях ЕВРАЗ НТМК при разливке различных марок стали на МНЛЗ. Плиты показали эксплуатационную надежность на протяжении всего цикла разливок, что позволило рекомендовать их также для применения в шиберных затворах ММК.

В настоящее время моноплиты для трехплитных поворотных затворов производятся полностью на основе собственных исходных материалов высокого качества. Микроструктура разработанных цельнокерамических плит марки ППш-88, по данным петрографического анализа, характеризуется присутствием крупных кристаллов периклаза размерами до 1400 мкм (с преобладанием 600–900 мкм), большим числом прямых контактов между ними и высоким количеством мелких закрытых пор. Комбинация огнеупорных материалов — высокочистого плавленого периклаза и алюмосодержащего компонента обеспечивает высокую износоустойчивость и минимальную смачиваемость огнеупора расплавом металла в условиях службы. Дополнительным преимуществом плит периклазошпинельного состава является повышенная (по сравнению с периклазовыми огнеупорами) термостойкость — около 4 водяных теплосмен (1300 °С – вода). Среднестатистические показатели пропитанных и термообработанных моноплит марки ППш-88 представлены ниже:

Массовая доля (на прокаленное вещество), %:
- MgO ~94,0
- Al_2O_3 ~3,8
- CaO ~1,1
- SiO_2 ~0,7
- Fe_2O_3 ~0,5

Массовая доля С, % ~1,6
Открытая пористость, % ~7,0
Предел прочности при сжатии, МПа ~180

По данным мониторинга, обожженные крупноформатные моноплиты марки ППш-88, пропитанные импрегнатом, успешно эксплуатируются в трехплитных затворах промежуточных ковшей ККЦ ММК практически без износа контактной поверхности и сталевыпускных каналов, обеспечивая надежность в процессе разливки стали.

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

МЕХАНИЗМ ИЗНОСА ПЕРИКЛАЗОШПИНЕЛИДНЫХ ОГНЕУПОРОВ В ФУТЕРОВКЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОГО КОНВЕРТЕРА ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

(✉)
E-mail:
tyarushina@magnezit.com

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

Приведены результаты исследования огнеупорных изделий марок ХПП-1 на основе плавленого периклазохромита (шпинелида), ПХП-4 на основе спеченного периклаза с усиленной шпинелидом матрицей и ХПТ-1 на основе спеченного периклаза и хромовой руды производства ПАО «Комбинат «Магнезит» после службы в горизонтальном конвертере цветной металлургии. Условия эксплуатации были идентичны, огнеупоры располагались в футеровке во время кампании в непосредственном контакте друг с другом. Через 3,5 мес службы конвертера в непрерывном режиме была замерена остаточная толщина футеровки. В зоне, вы-

полненной из изделий марки ХПП-1, футеровка износилась на толщину 110–160 мм и составила 330–350 мм. Износ изделий марки ПХП-4 составил 260–295 мм, остаточная толщина 165–200 мм, марки ХПТ-1 — соответственно 285–300 и 160–175 мм.

По данным оптической и электронной микроскопии, износ огнеупоров всех трех марок происходит по общей схеме — скалыванием из-за колебания температур во время слива и подачи шлако-штейнового расплава. Возникающие в результате термических напряжений трещины скола в теле огнеупора проходят в основном параллельно рабочей зоне по границе зоны, пропитанной шлако-штейновым расплавом, и наименее измененной зоны. Скалывание происходит из-за различия ТКЛР непропитанного и пропитанного слоев. На толщину пропитанного расплавом слоя влияет эффективность охлаждения футеровки в течение кампании — при недостаточном отводе тепла через кожух конвертера кладка прогревается на бóльшую глубину. Малый градиент температур в рабочем слое футеровки приводит к глубокому проникновению шлако-штейнового расплава в огнеупор (до 70–120 мм), и пропитанная часть изделия скалывается при охлаждении конвертера до температуры ниже 800 °С (температура застывания шлако-штейнового расплава) при сливе металла.

Глубина инфильтрации компонентов шлако-штейнового расплава зависит от качественных характеристик огнеупоров, в первую очередь от проницаемости пор и теплопроводности. По сравнению с изделиями марки ХПТ-1 изделия марок ПХП-4 и ХПП-1 характеризуются малым размером эффективных пор и пониженной открытой пористостью. Газопроницаемость изделий марки ХПП-1 составляет 0,151 мкм^2, размер эффективных пор 5,05 мкм, открытая пористость 11,5 %. Аналогичные показатели у изделий марки ПХП-4 составляют 0,298 мкм^2, 6,62 мкм и 15,8 % соответственно. При 1300 °С теплопроводность изделий марки ХПП-1 составляет 3,13 Вт/(м·К), марки ПХП-4 — 3,36 Вт/(м·К). Для сравнения: газопроницаемость изделий марки ХПТ-1 0,512 мкм^2, размер эффективных пор 7,32 мкм, открытая пористость 19,1 %, теплопроводность при 1300 °С 2,51 Вт/(м·К).

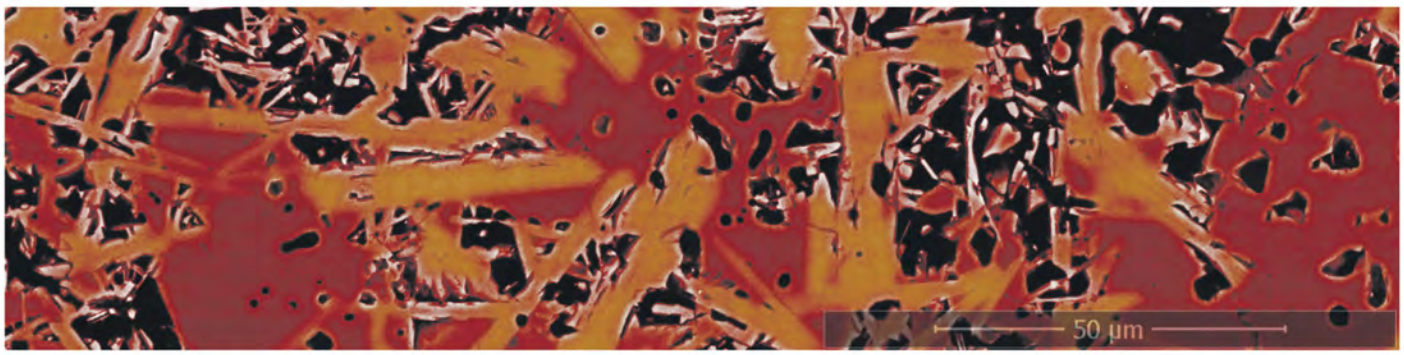
Судя по характеру износа и остаточной толщине футеровки после службы в течение 3,5 мес (ресурс футеровки не выработан) разработанные изделия могут успешно применяться в футеровке горизонтального конвертера цветной металлургии, но в отличие от изделий марки ХПТ-1 изделия марок ПХП-4 и ХПП-1 менее подвержены коррозии на контакте со шлако-штейновым расплавом (химическое взаимодействие периклазовой составляющей с фаялитом с образованием вторичных минералов, таких как форстерит, магнезиоферрит) и насыщению оксидами железа.

Высокая чистота в действии

ALMATIS
PREMIUM ALUMINA

ШПИНЕЛЬ

AR 78 AR 90 MR 66



Микроструктура продувочной пробки, содержащей цемент и шпинель AR 78. Пластинки фазы $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}MgO$ срастаются с более крупными зернами шпинели, обеспечивая контакт между матрицей и заполнителем и, как следствие, превосходные термомеханические (прочностные) свойства.

www.almatis.com

С. Клаус[1] (✉), **А. Бур**[1], **Дж. Даттон**[2]

[1] *Almatis GmbH, г. Франкфурт-на-Майне, Германия*

[2] *г. Стоурбридж, Соединенное Королевство*

УДК 666.762.11+666.762.36]:[621.746.329:66.043.1(430)

ГЛОБАЛЬНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНОЗЕМОШПИНЕЛЬНОЙ ФУТЕРОВКИ В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОМ КОВШЕ

Разработки в области производства высококачественных сталей, например для автомобильной промышленности, требуют пересмотра состава футеровки сталеразливочного ковша. Наряду со сроком службы и прямыми затратами на огнеупоры при расчете общих затрат на эксплуатацию важное значение приобрели вместимость сталеразливочного ковша, факторы, влияющие на качество стали, и оптимизация энергопотребления. В настоящей статье рассмотрены развитие концепции глиноземошпинельной футеровки сталеразливочного ковша и ее специфические преимущества.

Ключевые слова: *сталеразливочный ковш, требования к футеровке, затраты на огнеупоры, вместимость сталеразливочного ковша, качество стали, экономия энергоресурсов, особонизкоуглеродистая сталь (ULC), глиноземошпинельные материалы, периклазоуглеродистые изделия.*

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование технологии производства стали за последние 50 лет позволило значительно снизить металлоемкость и одновременно улучшить прочностные характеристики стальных изделий (рис. 1). Для автомобилестроения были разработаны особонизкоуглеродистые (ULC) и высокопрочные низколегированные (HSLA) стали, производство которых требует комплексной внепечной обработки расплава в сталеразливочном ковше [2].

Показано [2], что футеровка сталеразливочного ковша также участвует в обеспечении требуемого качества стали. При этом глиноземошпинельные материалы обладают дополнительными преимуществами при производстве высококачественной стали. В настоящей статье представлены ключевые аспекты развития такой футеровки сталеразливочного ковша.

Рис. 1. Изменение качества стали для производства упаковки и автомобилестроения [1]: ■ — рядовая низкоуглеродистая сталь; ■ — усовершенствованная сталь повышенной прочности

ТРЕБОВАНИЯ К ФУТЕРОВКЕ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Футеровка сталеразливочного ковша должна удовлетворять целому ряду критериев. На рис. 2 показано, как изменилось относительное значение каждого критерия с 1990 по 2010 г. Следует отметить, что безопасность всегда имела первостепенное значение и поэтому здесь не рассматривается.

✉
С. Клаус
E-mail: Sebastian.Klaus@almatis.com

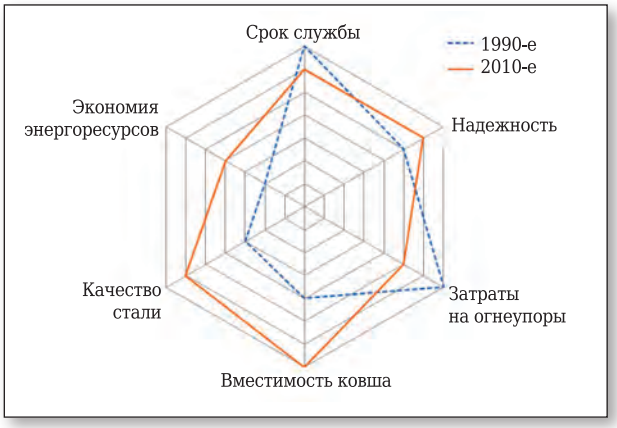


Рис. 2. Критерии оценки качества футеровки сталеразливочного ковша в 1990-е и 2010-е годы (безопасность всегда имела первостепенное значение)

За последние 25 лет серьезно возросло значение таких критериев, как вместимость ковша и качество стали. Вместе с тем больше внимания стало уделяться энергопотреблению. Затраты на огнеупорные материалы и срок их службы более не являются единственными определяющими критериями. Современный подход предполагает оценку дополнительных факторов, что усложняет задачу.

ГЛИНОЗЕМОШПИНЕЛЬНАЯ ФУТЕРОВКА СТАЛЕРАЗЛИВОЧНОГО КОВША

Использование шпинели ($MgAl_2O_4$) в производстве бетонных изделий, таких как продувочные пробки, гнездовые блоки и «бойные» плиты, началось в 1990-е годы и стало неофициальным отраслевым стандартом. Появление шпинелей AR 78 и AR 90 [3], обогащенных глиноземом, способствовало росту эксплуатационных показателей глиноземистых бетонов, в частности прочности при высоких температурах, стойкости к износу и термоударам.

Впервые футеровка стен и дна сталеразливочного ковша была изготовлена из глиноземошпинельного бетона в Японии в 1990-е годы. Впоследствии монолитная футеровка сталеразливочного ковша получила широкое распространение в этой стране, за исключением шлакового пояса, который изготавливается из периклазоуглеродистых материалов. Затем появились шпинелеобразующие бетоны, которые доказали свою эффективность прежде всего в футеровке стен сталеразливочного ковша [4, 5].

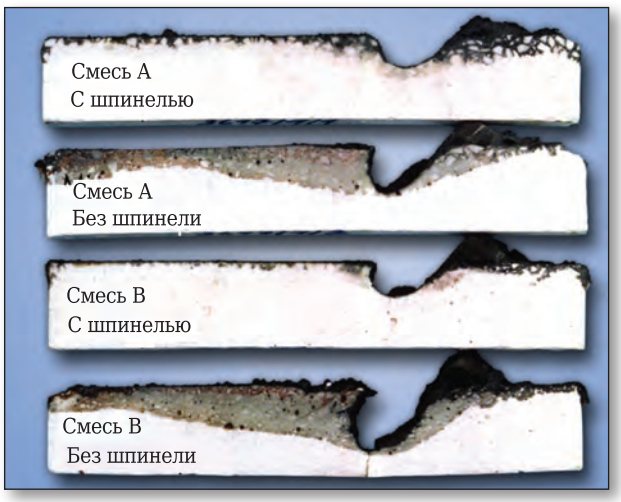


Рис. 3. Образцы бетона после испытаний на шлакоустойчивость в индукционной печи (5 ч при 1650 °С)

Изначально в Европе и Северной Америке монолитную футеровку сталеразливочного ковша выполняли из бетонов на основе боксита или шпинелеобразующих бетонов, изготовленных из глинозема с добавкой периклаза [6]. Позднее боксит был заменен на табулярный глинозем, и обе концепции, шпинелеобразующей и шпинелесодержащей футеровки, применяются и сегодня [4]. В Европе около 20 % сталеразливочных ковшей имеют монолитную футеровку, но преимущественно в донной зоне.

Переход от кирпичной футеровки дна сталеразливочного ковша к монолитной часто рассматривается как первый этап на пути изменения концепции футеровки на полностью монолитную. За последние годы в СНГ значительно возросла доля ковшей с монолитной футеровкой в донной зоне. При этом Надеждинский металлургический завод уже перешел на полностью монолитную футеровку своих ковшей.

Применение в сталеразливочном ковше монолитной футеровки и технология ее замены имеют ряд преимуществ, которые заключаются в автоматизации и сокращении трудозатрат до 70 %, скорости изготовления футеровки и улучшении эксплуатационных характеристик (Р. Эксенбергер [7] сообщает о стойкости 114 плавок при исходной толщине футеровки стен ковша всего 110–136 мм), а также в снижении удельного расхода огнеупоров в стенах и дне ковша до 0,6–0,8 кг/т стали (без учета шлакового пояса) [7, 8]. Однако переход на монолитную футеровку сталеразливочного ковша требует выполнения ряда условий. Среди них приобретение оборудования: шаблона, смесителя, стенда для сушки и разогрева футеровки. Полезно также наличие лазерного сканера для контроля износа футеровки. Старые ковши с деформированным кожухом непригодны для изготовления монолитной футеровки с использованием шаблона из-за значительных колебаний толщины ее слоя. И последнее, но не менее важное условие: подготовка и квалификация рабочего персонала. Как показывает опыт, успешное внедрение монолитной футеровки сталеразливочных ковшей напрямую зависит от поддержки со стороны руководства; попытки, предпринятые без должной заинтересованности, оказываются неудачными.

Влияние тонкомолотой спеченной шпинели AR 78 на шлакоустойчивость бетона на основе табулярного глинозема показано на рис. 3. Испытания выполнены в индукционной печи при

1650 °С и выдержке 5 ч; основность шлака 2,3. Полученные результаты свидетельствуют об уменьшении глубины пропитки и улучшении устойчивости к износу бетонов со шпинелью.

В прошлом обожженные глиноземошпинельные изделия занимали лишь небольшую нишу в ассортименте огнеупоров для производства стали. Ситуация изменилась в 2000 г., когда Corus (сегодня Tata Steel Europe, г. Эймёйден, Нидерланды) использовала эти изделия взамен андалузитовых для футеровки сталеразливочного ковша [9]. Причиной послужили требования и новые задачи, связанные с началом разливки тонких слябов. Более агрессивные шлаки требовали более стойких огнеупорных материалов, чем андалузит. Отказ от углеродсодержащих материалов в футеровке стен ковшей (за исключением шлакового пояса) был продиктован необходимостью снизить прирост содержания углерода в стали при производстве особонизкоуглеродистых марок. Было установлено также, что низкое содержание SiO_2 в изделиях является обязательным условием их высокой стойкости [9]. В итоге технические задачи были решены за счет перехода на более дорогие глиноземошпинельные изделия, при этом получен положительный экономический эффект благодаря пониженному износу этих изделий и, как следствие, длительному сроку службы при меньшей начальной толщине футеровки (кирпич толщиной 140 мм позволяет достичь стойкости 140 плавок). Поэтому удельные затраты на огнеупоры оказались ниже, чем при использовании андалузитовых изделий [10].

В последние годы обожженные глиноземошпинельные изделия успешно внедряются на металлургических заводах Индии взамен периклазоуглеродистых, за исключением зоны шлакового пояса [11], благодаря их стабильному качеству и высокой стойкости. В табл. 1 показано повышение стойкости футеровки сталеразливочных ковшей на предприятии Tata Steel Jamshedpur: от 100 до 150 плавок в ККЦ № 2, от 75 до 100 плавок в ККЦ № 3. Поддержкой этой концепции футеровки сталеразливочных ковшей служат растущие требования к качеству автомобильной стали в Индии.

Таблица 1. **Повышение стойкости футеровки сталеразливочных ковшей на предприятии Tata Steel Jamshedpur**

Показатели	ККЦ № 2	ККЦ № 3
Вместимость ковша, т	165	
Основность шлака C / (A + S)	1,4	1,6
Обработка кальцием	Нет	Да
Длительность пребывания металла в ковше (средняя), мин	75	150
Материал (толщина) рабочего слоя футеровки старого типа	Периклазоуглеродистые изделия (150 мм)	
Срок службы футеровки старого типа, плавки	100	75
Материал (толщина) рабочего слоя футеровки нового типа	Обожженные глиноземошпинельные изделия (150 мм)	
Срок службы футеровки нового типа, плавки	150	100

ФАКТОРЫ, СОСТАВЛЯЮЩИЕ ОБЩИЕ ЗАТРАТЫ НА ЭКСПЛУАТАЦИЮ

Увеличение вместимости сталеразливочного ковша

Вместимость сталеразливочного ковша часто относят к факторам, ограничивающим производительность металлургического производства, поскольку она определяет размер партии металла, поступающего на обработку. Поэтому вопросу увеличения вместимости ковша всегда уделялось особое внимание. На рис. 4 показано, как в Европе изменилась толщина рабочего и арматурного слоев футеровки сталеразливочных ковшей за последние 25 лет. При условии успешной реализации дополнительных объемов стали увеличение вместимости ковша имеет огромное влияние на экономическую эффективность металлургического производства [12].

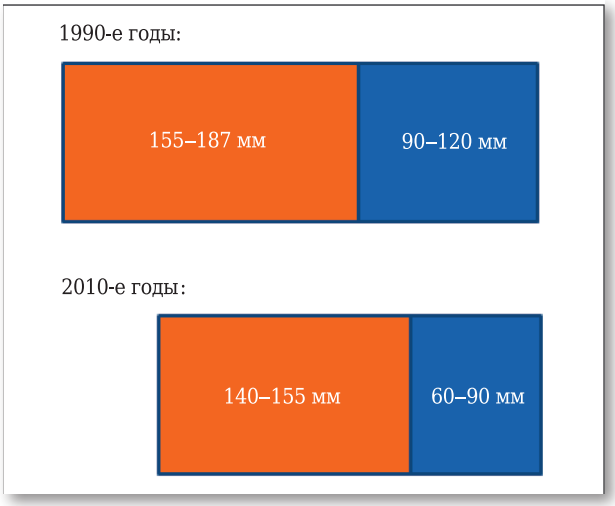


Рис. 4. Толщина рабочего (■) и арматурного (■) слоев футеровки сталеразливочного ковша в 1990-е и 2010-е годы

Высокая стойкость глиноземошпинельной футеровки позволяет уменьшить толщину ее рабочего слоя. Этот фактор стал определяющим для внедрения такой футеровки, например, на Voestalpine Stahl, г. Линц, Австрия [7], и Tata Steel Europe [10].

Снижение прироста содержания углерода в стали

Современные требования зачастую ограничивают максимальное содержание углерода в осо-

бонизкоуглеродистой стали на уровне 30 мг/кг. Поэтому прирост содержания углерода в стали в результате контакта с рабочим слоем футеровки при внепечной обработке приобретает критический характер, так как разница в приросте 2–3 мг/кг может иметь решающее значение для достижения целевых показателей. В связи с этим качество футеровки также принимается во внимание наряду с такими технологическими параметрами, как длительность пребывания жидкой стали в ковше и перемешивание после обезуглероживания.

Глиноземошпинельные материалы служат альтернативой огнеупорам, содержащим углерод и особенно графит, например периклазоуглеродистым (табл. 2). Анализ статистических данных металлургических предприятий, полученных при сравнении футеровки периклазоуглеродистого и глиноземошпинельного составов со шлаковым поясом из периклазоуглеродистых изделий в обоих случаях, свидетельствует о снижении прироста содержания углерода в особонизкоуглеродистой стали [7]. Поэтому глиноземошпинельная футеровка сталеразливочного ковша для производства этого вида стали является предпочтительной.

Экономия энергоресурсов

Сравнительное снижение температуры жидкой стали в 180-т сталеразливочном ковше с футеровкой стен из периклазоуглеродистых изделий и шпинелеобразующего бетона показано на рис. 5. В ковше с футеровкой из периклазоуглеродистых изделий, несмотря на дополнительный слой теплоизоляции, снижение температуры жидкой стали на 10–15 К выше, чем при использовании футеровки из глиноземошпинельного бетона. Это обусловлено высокой теплопроводностью периклазоуглеродистых изделий (см. табл. 2). Учитывая, что один градус снижения температуры жидкой стали оценивается 5–10 евроцентами [13, 14], то вышеуказанные 15 К в стоимостном выражении составляют 0,75–1,5 евро/т стали. Обычно затраты на огнеупоры для сталеразливочного ковша без учета изделий для шиберного затвора оценивают на уровне 1,5–2 евро/т стали. Поэтому убытки от тепловых потерь в ковше могут превысить 50 % от общих затрат на огнеупоры!

Таблица 2. **Характеристика ковшевых огнеупоров**

Показатели	Периклазо-углеродистые изделия	Глиноземошпинельные	
		изделия	бетоны
Массовая доля углерода, %	5–10	–	–
Теплопроводность, Вт/(м·К)	8–10	3,5	3,5
Кажущаяся плотность, г/см^3	2,9	3,0–3,2	2,9–3,0

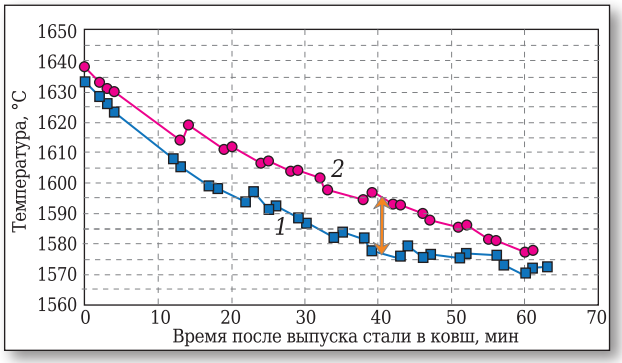


Рис. 5. Снижение температуры жидкой стали при ее выдержке без обработки более 60 мин [7] в сталеразливочном ковше с футеровкой стен из периклазоуглеродистых изделий (*1*) и глиноземошпинельного бетона (*2*)

Применение глиноземошпинельных огнеупоров имеет очевидное преимущество перед основными огнеупорами (с высоким содержанием углерода) в виде более низкой теплопроводности. Такие особенности следует учитывать при экономической оценке разных концепций футеровки сталеразливочного ковша.

РЫНОЧНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ

Рассмотренные концепции глиноземошпинельной футеровки для сталеразливочных ковшей предполагают использование синтетических сырьевых материалов, изготовленных на основе получаемого по способу Байера глинозема. Бокситовая руда, перерабатываемая этим способом, отличается от огнеупорных бокситов. Она содержит значительно меньше оксида алюминия и относится к металлургическому сорту, поскольку бóльшая часть глинозема, извлекаемого из боксита по способу Байера, потребляется алюминиевой промышленностью и лишь небольшой процент перерабатывается в продукцию с более высокой добавленной стоимостью для производства огнеупоров и других областей применения.

Китай поставляет на мировой рынок 2–3 млн т/год огнеупорных бокситов, занимая лидирующую позицию. Это небольшой объем на фоне емкости мирового рынка металлургического боксита, который в 2016 г. составил около 262 млн т. Любопытно, что на Китай приходится лишь 3 % от мировых запасов боксита [15] и миллионы тонн боксита, закупаемого ежегодно по импорту для обеспечения внутреннего производства глинозема и алюминия. Основные запасы бокситовых руд сосредоточены в Гвинее, Австралии и Бразилии [15]. Следовательно, поставки бокситового сырья для производства синтетического глинозема не зависят от Китая. Вместе с тем Китай занимает лидирующие позиции по поставкам высококачественного плавленого и спеченного периклаза [16], востребо-

ванного в футеровке сталеразливочного ковша. Изменения политики Китая в части охраны окружающей среды, оптимизации структуры добычи и переработки магнезита с целью продлить время эксплуатации месторождений привели к дефициту поставок и росту цен на сырье до 300 %. С начала текущего года цены на периклаз несколько снизились, но вряд ли приблизятся к уровню 2017 г. [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что изготовленная из глиноземошпинельных материалов футеровка сталеразливочного ковша является надежной и экономически эффективной. Помимо технических преимуществ применение этих материалов позволяет также уменьшить толщину футеровки, увеличив тем самым вместимость сталеразливочного ковша, повысить качество стали и снизить потери энергии.

Библиографический список

1. World steel association, 50 years anniversary report, www.50years-worldsteel.org.

2. ***Buhr, A.*** Trends in clean steel technology and refractory engineering / *A. Buhr, R. Bruckhaus, R. Fandrich* // RWF. — 2016. — Vol. 8, № 1. — P. 57–63.

3. ***Kriechbaum, G. W.*** Neue Spinell-Rohstoffe für Feuerfestauskleidungen im Stahlbereich / *G. W. Kriechbaum, G. Routschka, C. Wöhrmeyer* // 35th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1992.

4. ***Schnabel, M.*** Spinel: In-situ versus preformed — clearing the myth / *M. Schnabel, C. Rampitsch, A. Buhr* [et al.] // RWF. — 2010. — Vol. 2, № 2. — P. 87–93.

5. ***Braulio, M.*** Spinel containing alumina based refractory castables / *M. Rigaud, A. Buhr* [et al.] // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37, № 6. — P. 1705–1724.

6. ***Buhr, A.*** Refractories for steel secondary metallurgy / *A. Buhr* // CN-Refractories. — 1999. — Vol. 6, № 3. — P. 19–30.

7. ***Exenberger, R.*** Steel ladle lining at Voestalpine Stahl GmbH Linz / *R. Exenberger* // Presentation at International Sypmposium Steel Ladle Lining, Steel Academy, Hannover / Germany 2012 and Mönchengladbach / Germany, 2016.

8. ***Vatanen, J.*** SSAB Europe Oy: Steel ladle lining practice in Rahe, Finland / *J. Vatanen* // Presentation at International Sypmposium Steel Ladle Lining, Steel Academy, Mönchengladbach / Germany, 2016.

9. ***Franken, M. C***. New refractory lining for steel ladle BOS no. 2 Corus Ijmuiden / *M. C. Franken, R. Siebring, T. W. M. de Wit* // UNITECR´01, Cancun/Mexico. — Vol. I. — P. 128–138.

10. ***Peekel, M.*** Tata Steel Ijmuiden: Steel ladle lining – current design and recent developments / *M. Peekel* // Presentation at International Sypmposium Steel Ladle Lining, Steel Academy, Mönchengladbach / Germany, 2016.

11. ***Chatterjee S.*** Effectiveness of fired alumina-spinel brick in secondary metallurgy / *S. Chatterjee, A. Buhr, A. Pal, B. Singh* // UNITECR´17, Santiago/Chile. — Paper № 76.

12. ***Siebring, R.*** Economics in refractory usage / *R. Siebring, A. Buhr* //Presentation at seminar Refractory Technology from Steel Academy, Cologne/Germany, 22–25 April 2018.

13. www.steeluniversity.org.

14. Refractory committee meeting German Steel Institute VDEh, IJmuiden, Netherlands, April 2014.

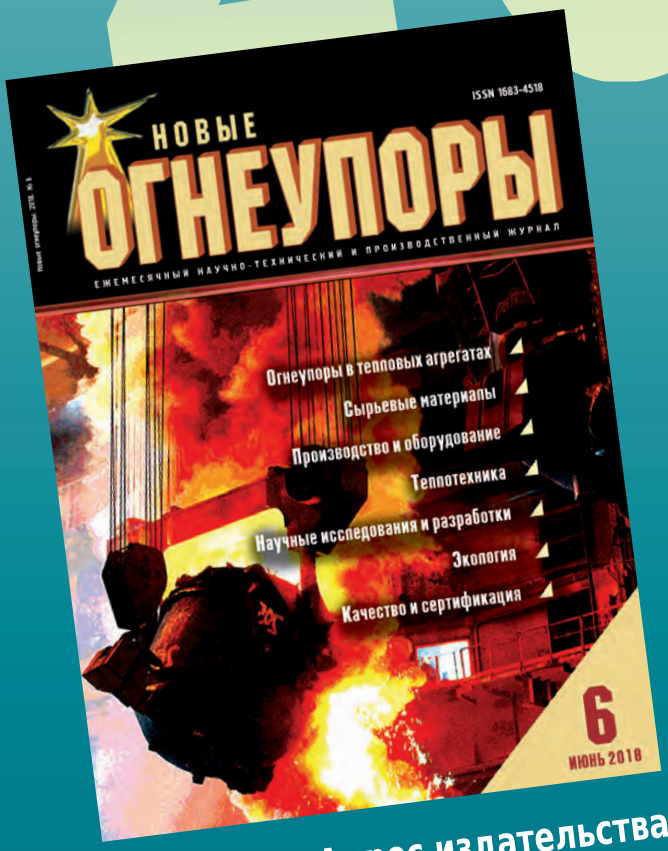
15. US geological survey, www.minerals.usgs.gov/minerals/.

16. ***O'Driscoll, M.*** Key note lecture: Refractory magnesia supply update / *M. O'Driscoll* // IREFCON 2018, Delhi/India. ■

Получено 12.04.19
© С. Клаус, А. Бур, Дж. Даттон, 2019 г.
*Пер. — **А. С. Киселёв***
(Кофермин Роштоффе ГмбХ и Ко. КГ), 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

2019



ПОЛУЧИТЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ ИНФОРМАЦИЮ!

Подписаться на журнал можно в издательстве (с любого месяца)

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 1050 руб
- Заявку на подписку отправлять по e-mai ognemet@misis.ru

Подписку можно также оформить через агентство ООО «Урал-Пресс»: тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)

Адрес издательства:
119991, Москва, Ленинский проспект, д.4 (п/я 217)
Телефоны:
(495) 955-01-82,
(495) 955-01-83

Биргит Белльгардт[1], **Сара Кёлер**[1], **Бернд Нойбауэр**[1], **Роланд Пунгерзек**[2] (✉)

[1] *RHI AG, Технологический центр, г. Леобен, Австрия*
[2] *RHI AG, Подразделение Сталь, г. Вена, Австрия*

УДК 666.762.32:[669.184.244.66+669.187.2](436)

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ ВЫПУСКНОГО ОТВЕРСТИЯ ДЛЯ ОСОБЫХ ПОТРЕБНОСТЕЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Одной из важнейших зон кислородного конвертера и электродуговой печи (ДСП) является выпускное отверстие (летка), так как от него зависят как эксплуатационная готовность агрегата, так и качество внепечной обработки стали. Для сокращения технического обслуживания и ремонта летки необходимо постоянное усовершенствование огнеупоров для этой зоны за счет изменения состава сырья и технологии производства. Это касается как сегментных леточных блоков, так и изостатически прессованных. На сталеплавильных предприятиях, ориентированных на технологию производства чистой стали, эффективное разделение шлака и металла во время выпуска плавки обеспечивает максимальное снижение попадания шлака в сталеразливочный ковш и в то же время увеличение выхода годного металла. Для изучения влияния различных конструкций леточного канала на количество шлака, попадающего в сталеразливочный ковш, и остаточного металла в конце выпуска плавки было проведено моделирование с применением методов вычислительной гидродинамики computational fluid dynamics — CFD. Моделирование показало, что повышение чистоты стали и выхода годного металла возможно при использовании летки типа HYFLO с выпускным каналом, оптимизированным методом CFD.

ВВЕДЕНИЕ

Летка конвертера и ДСП состоит из сегментных или цельных внутренних блоков (катушек) и гнездовых блоков. Кольцевой зазор заполняется огнеупорной массой (рис. 1, 2). На протяжении многих лет компания RHI предлагает своим заказчикам высококачественные летки, а также различные машины для быстрого и точного ремонта [1–3]. Для удовлетворения потребностей сталеплавильного производства был начат проект по усовершенствованию леток конвертера и ДСП, целью которого стали повышение производительности и разработка конкурентоспособной продукции, специально созданной для конкретных применений. Проект предусматривал также расширение ассортимента продукции за счет использования изостатически прессованных леточных блоков наряду с сегментными.

Основное требование заказчика — сокращение длительности обслуживания и ремонта летки для повышения эффективности производства стали. На основании результатов исследований отработанных огнеупорных изделий были созданы новые марки продукции, которые были протестированы в различных промышленных условиях. Во всех случаях было зафиксировано повышение производительности за счет оптимизации потока стали при выпуске. Кроме того, путем моделирования с применением метода CFD были изучены геометрия каналов применительно к попаданию шлака в сталеразливочный ковш в конце выпуска и влияние этого фактора на производство чистой стали, а также определено количество остаточной стали. Результа-

✉
Роланд Пунгерзек
E-mail: roland.pungersek@rhi-ag.com

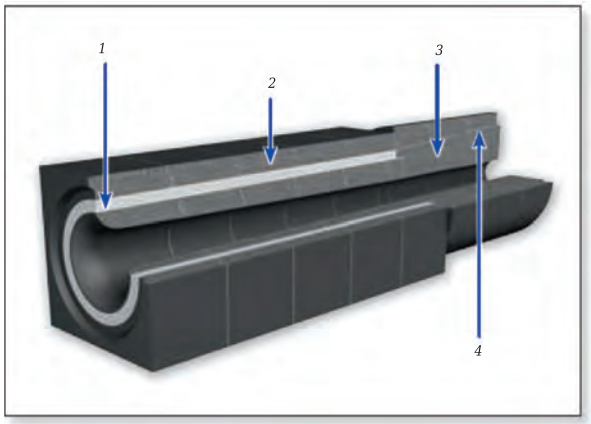


Рис. 1. Летка конвертера HYFLO C: *1* — кольцевой зазор; *2* — гнездовые блоки; *3* — внутренний блок; *4* — мертель

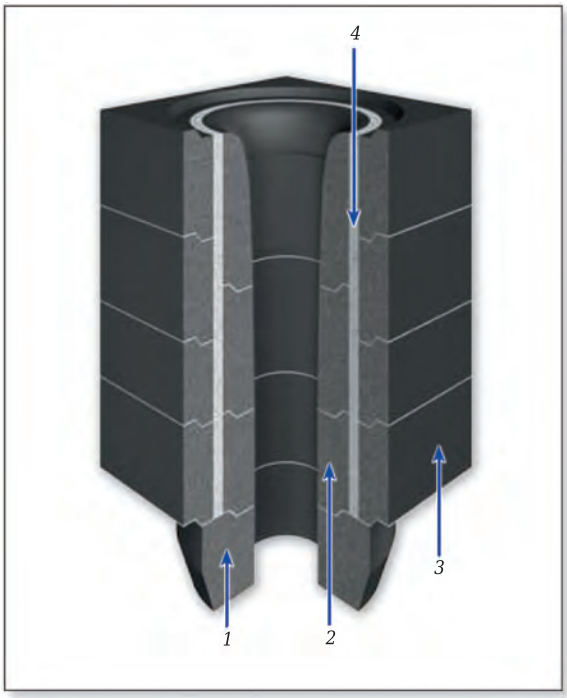


Рис. 2. Эркерная летка (EBT) ДСП: *1* — концевой кирпич эркерной летки; *2* — кольцевой зазор; *3* — гнездовые блоки; *4* — внутренний блок

ты исследований показали, что выход годного и чистота стали могут быть повышены за счет использования летки HYFLO с выпускным каналом, оптимизированным методом CFD.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЛОКОВ СЕГМЕНТНОЙ ЛЕТКИ

Результаты исследований отработанных блоков сегментной летки RHI показали, что основными причинами их износа являются высокотемпературная эрозия, окисление и коррозия из-за агрессивного воздействия FeO, приводящего к образованию магнезиовюстита. Кроме того, было установлено, что захват известково-силикатного шлака повышает коррозию материала летки. На рис. 3 показаны слой шлака с горячей стороны, широкая зона с высоким содержанием оксида железа и магнезиовюстита ((Mg,Fe)O), а ниже вторая зона, в которой преобладают силикаты кальция. Непосредственно под второй зоной видно, что окислению подвергся в основном углерод, а мелкая фракция полностью растворилась, однако зерна магнезиовюстита с крупными кристаллами сохранились.

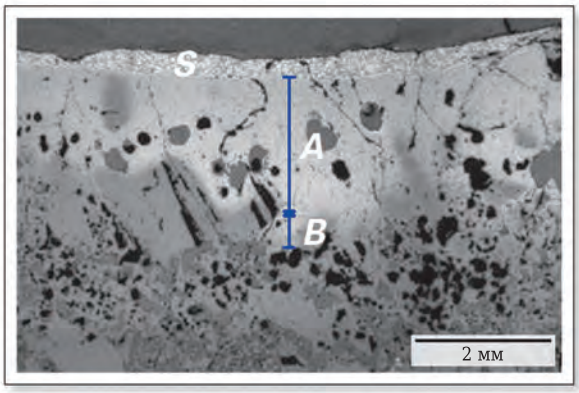


Рис. 3. Микроструктура отработанного леточного блока MgO–C с видимым слоем шлака с горячей стороны *S*, зоной магнезиовюстита *A* и второй зоной с преобладанием силиката кальция *B*

С учетом этих результатов были определены направления дальнейшей оптимизации свойств материалов. Такие материалы должны иметь плотную структуру, низкую пористость, высокую прочность в нагретом состоянии и точно сбалансированное содержание углерода.

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ ОГНЕУПОРНЫХ БЛОКОВ СЕГМЕНТНОЙ ЛЕТКИ

Для достижения заданных характеристик материала для зоны летки были оптимизированы состав сырья, а также технология производства. Применяли высокоочищенную плавленую магнезию FMN98 TOP, которая производится на заводе RHI в Норвегии, с очень крупными кристаллами периклаза размерами до 2000 мкм (рис. 4); графит высокой чистоты с низким содержанием золы, с пластинами повышенной толщины, а также с примесями, присутствующими на поверхности, а не в базисной плоскости, для большего окисления и устойчивости к коррозии (рис. 5); металлокерамическую связку с тщательно по-

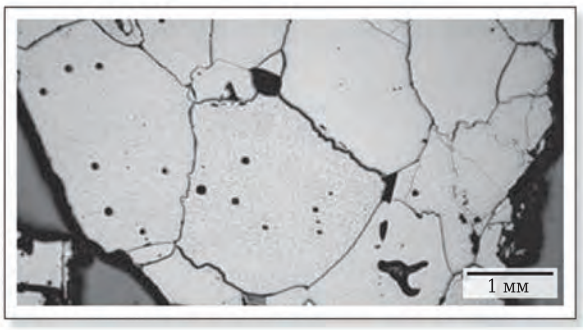


Рис. 4. Высокоочищенная плавленая магнезия FMN98 TOP

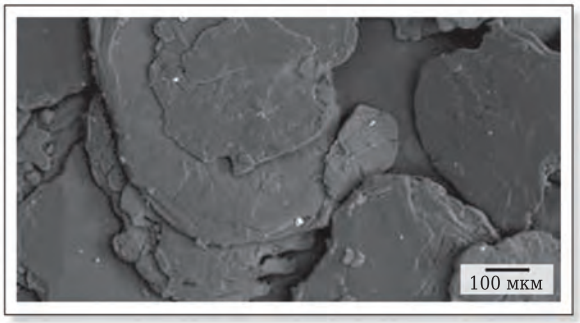


Рис. 5. Высокочистый графит с пластинами повышенной толщины

добранным составом. При этом важную роль в разработках сыграли усовершенствование процесса прессования и новая установка вакуумной пропитки высокого давления на заводе Радентайн, Австрия.

В результате проведенной работы были созданы три новые марки огнеупорных изделий для зоны летки с улучшенными свойствами (табл. 1). Огнеупор ANKERTAP HMC269X для летки конвертера обладает повышенной плотностью по сравнению со стандартной маркой. На рис. 6 видны высокая степень заполнения матрицы, однородное распределение тонкой и сверхтонкой магнезии, а также углеродсодержащие компоненты. Огнеупор ANKERTAP HMC287X отличается значительным увеличением кажущейся плотности и пониженным содержанием мелких фаз, что обеспечивает высокие коррозионную стойкость и стойкость к окислению. При повышенных температурах физические свойства огнеупора значительно (см. табл. 1, показатели при 1500 °С) улучшаются. У огнеупоров ANKERTAP HMC269X и ANKERTAP HMC287X наблюдается повышенный предел прочности при изгибе в горячем состоянии, являющийся показателем устойчивости к высокотемпературной эрозии. Кроме того, углеродная связка этих огнеупоров обеспечивает им достаточную остаточную гибкость и хорошую стойкость к окислению. При разработке огнеупора для ДСП особое внимание уделяли выбору оптимальной металлокерамической связки, в результате появилась новая марка огнеупора ANKERTAP TB077.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ СЕГМЕНТНОЙ ЛЕТКИ

Новые марки блоков ANKERTAP HMC269X и ANKERTAP HMC287X для летки конвертера были испытаны на предприятиях нескольких заказчиков. Обобщенные результаты испытаний показаны на рис. 7. При увеличении скорости выпуска металла на каждой плавке уменьшился

Таблица 1. **Характеристика огнеупоров для сегментной летки конвертера и ДСП**

Показатели*	Огнеупоры для конвертера			Огнеупоры для ДСП	
	стандартная марка	ANKERTAP HMC269X	ANKERTAP HMC287X	стандартная марка	ANKERTAP TB077
Физические свойства:					
BD, г/см^3	3,19	3,23	3,30	3,01	3,00
AP, об. %	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CCS, Н/мм^2	90	90	80	50	50
После прокаливания при 1000 °С:					
BD, г/см^3	3,14	3,18	3,23	2,97	2,97
AP, об. %	6,5	6,0	6,0	8,0	7,0
CCS, Н/мм^2	80	80	70	50	50
После прокаливания при 1500 °С:					
BD, г/см^3	3,04	3,07	3,20	–	–
AP, об. %	10	9	7	–	–
HMOR при 1400 °С (в восстановительных условиях), Н/мм^2	3	6	9	25	29
Химический состав, мас. %:					
MgO	98,0	98,0	98,5	88,1	88,5
C	6	6	4	16	16

* BD — плотность; AP — открытая пористость; CCS — предел прочности при сжатии в холодном состоянии; HMOR — предел прочности при изгибе в горячем состоянии.

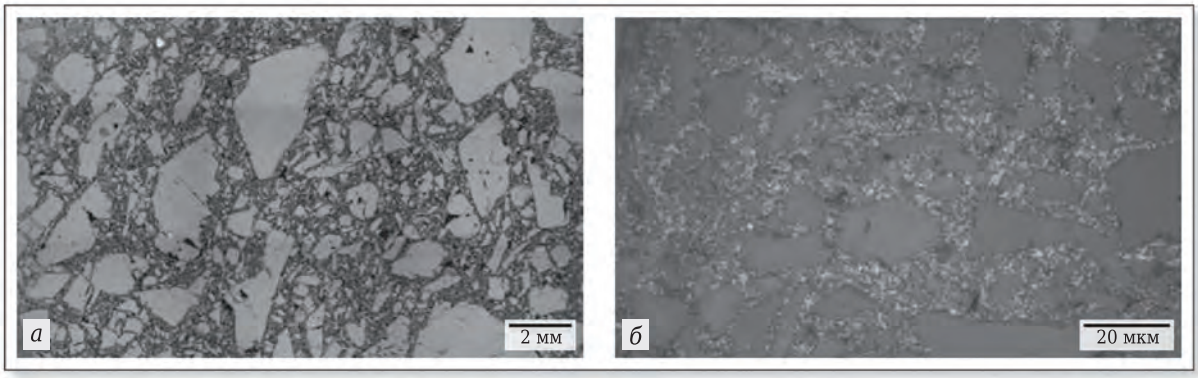


Рис. 6. Огнеупор ANKERTAP HMC269X: *а* — плотная микроструктура; *б* — частицы тонкой и сверхтонкой магнезии, а также углеродсодержащих компонентов

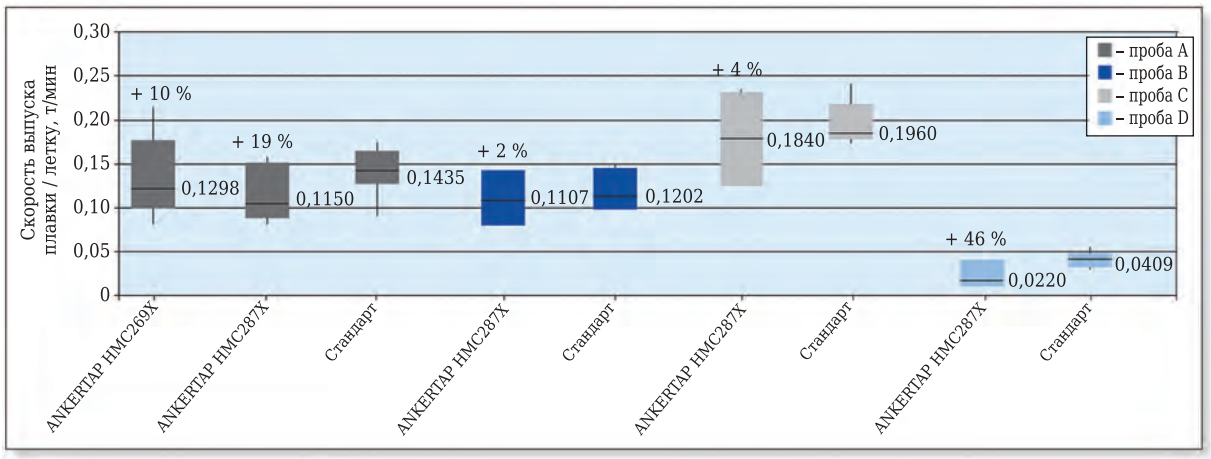


Рис. 7. Диаграмма промышленных испытаний огнеупоров для сегментной летки. Средние значения показаны линией внутри блоков и цифрами рядом; увеличение производительности определено по средним показателям скорости выпуска

износ внутренних катушек летки. В ходе испытаний обе марки огнеупоров ANKERTAP HMC269X и ANKERTAP HMC287X продемонстрировали повышение производительности на 2–46 %. Как следствие положительных результатов испытаний, теперь обе эти марки огнеупоров представлены на рынке. В настоящее время в сталеплавильных цехах проходит испытания огнеупор марки ANKERTAP TB077, предназначенный для летки ДСП.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ ЛЕТОЧНЫЕ БЛОКИ

После слияния с Orient Refractories, Ltd, Байвади (Индия), у компании RHI появилась возможность проводить изостатическое прессование. Это позволило расширить ассортимент леточных блоков. Компания RHI сосредоточилась на промышленных испытаниях уже существующих изостатически прессованных марок продукции, модификации исходного состава и разработке новых марок.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ЛЕТОЧНЫХ БЛОКОВ

Леточные блоки марки ANKERTAP WX10 были изготовлены при более высоком давлении изостатического прессования, чем обычно применяется для изостатически прессованных изделий металлопроводки; леточные блоки марки ANKERTAP IMR802 изготовлены при еще более высоком давлении прессования. Характеристика блоков для летки конвертера приведена в табл. 2.

На одном из сталеплавильных предприятий в США проводили эксплуатационные испытания для сравнения блоков обеих марок. При равных условиях эксплуатации конвертера и одинаковой конструкции летки производительность изостатически прессованного леточного блока марки ANKERTAP IMR802 оказалась более чем на 50 % выше, чем у леточного блока марки ANKERTAP WX10, за счет снижения скорости износа. Результаты испытаний с увеличением скорости выпуска на плавку показаны на рис. 8.

Исследования отработанных огнеупорных изделий марки ANKERTAP IMR802 показали присутствие слоя шлака на горячей стороне, восстановленного слоя, содержащего магнезиовюстит, и вкраплений железа, а также восстановленного слоя с вторичными фазами (рис. 9). Слой, содержащий магнезиовюстит, защищает графит от окисления. Кроме того, в огнеупорном материале не наблюдалось инфильтрации металлом. Благодаря введению металлического порошка образовались карбиды, которые обе-

Таблица 2. **Характеристика изостатически прессованных блоков для летки конвертера**

Показатели*	ANKERTAP WX10	ANKERTAP IMR802
Физические свойства:		
BD, г/см^3	2,86	3,02
AP, об. %	4,0	2,1
CCS, Н/мм^2	44,0	65,6
MOR, Н/мм^2	18,0	15,1
HMOR при 1400°C (в восстановительных условиях), Н/мм^2	18,0	13,3
После прокаливания при 1000 °C:		
BD, г/см^3	2,88	2,97
AP, об. %	9,0	9,7
CCS, Н/мм^2	42,0	36,2
MOR*, Н/мм^2	6,0	3,1
После прокаливания при 1500 °C:		
BD, г/см^3	2,81	2,94
AP, об. %	12,1	11,2
CCS, Н/мм^2	29,5	27,3
MOR, Н/мм^2	4,8	–
Химический состав, мас. %:		
MgO	85	95
C	17	9

* MOR — предел прочности при изгибе.

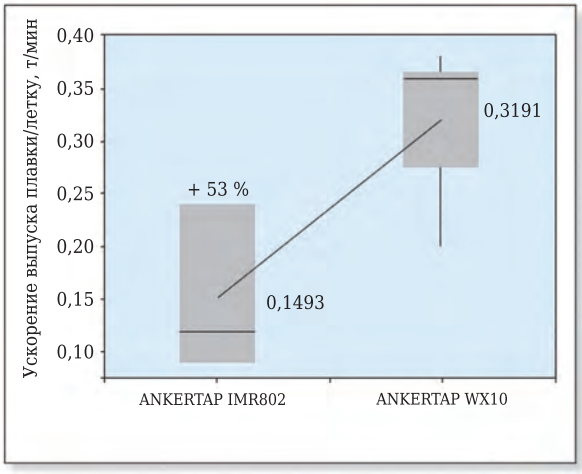


Рис. 8. Сравнительная диаграмма результатов промышленных испытаний изостатически прессованных леточных блоков марок ANKERTAP IMR802 и ANKERTAP WX10. Средние значения показаны линией внутри блоков и цифрами рядом. Увеличение производительности определено по средним показателям

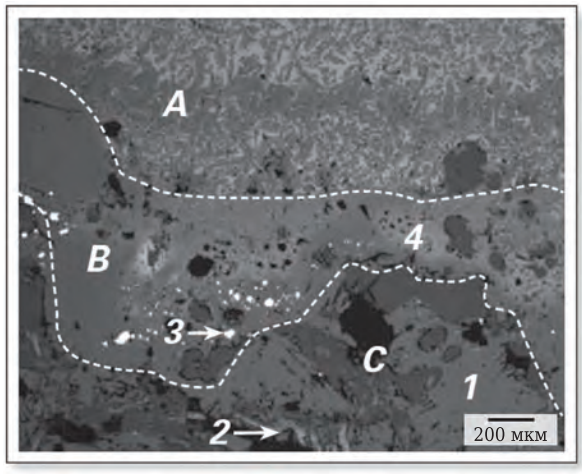


Рис. 9. Микроструктура отработанного леточного блока ANKERTAP IMR802: *A* — слой шлака с горячей стороны; *B* — восстановленный слой с содержанием магнезиовюстита; *C* — восстановленный слой с вторичными фазами; *1* — зерна периклаза; *2* — графит; *3* — вкрапления железа; *4* — магнезиовюстит

спечили прочность материала. На поверхности видны трещины, образование которых, скорее всего, связано с механическими нагрузками в процессе эксплуатации.

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ ИЗОСТАТИЧЕСКИ ПРЕССОВАННЫХ ЛЕТОЧНЫХ БЛОКОВ

Разработка новых марок изостатически прессованных блоков для летки конвертера и ДСП включала углубленный анализ эталонных марок RHI и всестороннее изучение специализированной литературы. Для создания высокоэффективной продукции важное значение имеет тщательный отбор материалов матрицы. Так же, как и для огнеупорных блоков сегментной летки, в этих разработках в качестве основного сырья использовали высокоочищенную плавленую магнезию FMN98 TOP от завода RHI в Норвегии (см. рис. 4) с очень крупными кристаллами периклаза, а также графит высокой чистоты (см. рис. 5) для обеспечения большей стойкости к окислению и коррозии. Кроме того, было подобрано оптимальное соотношение металлических добавок и углерода, что позволило значительно улучшить физические свойства материала (табл. 3), а также повысить его шлакоустойчивость

Таблица 3. **Характеристика новых марок* изостатически прессованных блоков для летки конвертера и ДСП**

Показатели	Марка для конвертера ANKERTAP IMR802	Новые марки для конвертера		Новая марка для конвертера и ДСП ANKERTAP IMR801X	Новые марки для ДСП	
		ANKERTAP IMR815X	ANKERTAP IMR825X		ANKERTAP IMR814BX	ANKERTAP IAR849X
Физические свойства:						
BD, г/см^3	3,02	2,93	2,94	2,86	2,94	3,14
AP, об. %	2,1	0,4	0,6	1,2	3,1	0,4
CCS, Н/мм^2	65,6	80,4	50,0	47,0	80,7	146,0
MOR, Н/мм^2	15,1	20,3	14,0	11,9	17,7	33,3
HMOR при 1400 °C (в восстановительных условиях), Н/мм^2	13,3	22,0	14,0	16,1	15,0	11,0
После прокаливания при 1000 °C:						
BD, г/см^3	2,97	2,82	2,65	2,74	2,82	3,04
AP, об. %	9,7	13,6	18,6	13,5	11,6	13,2
CCS, Н/мм^2	36,2	29,1	24,0	15,6	33,7	68,1
MOR, Н/мм^2	3,1	2,7	4,0	0,9	2,9	7,7
стойкость к окислению при 1000 °C	+	+++	+++	++	++	+
абразивный износ, см^3	13,0	11,4	12,6	16,2	10,2	5,7
Химический состав, мас. %:						
MgO	94	93	90	90	91	–
Al_2O_3	–	–	–	–	–	81
C	9	11	12	13	11	9

* Новые марки продукции не подвергались плотному прессованию.

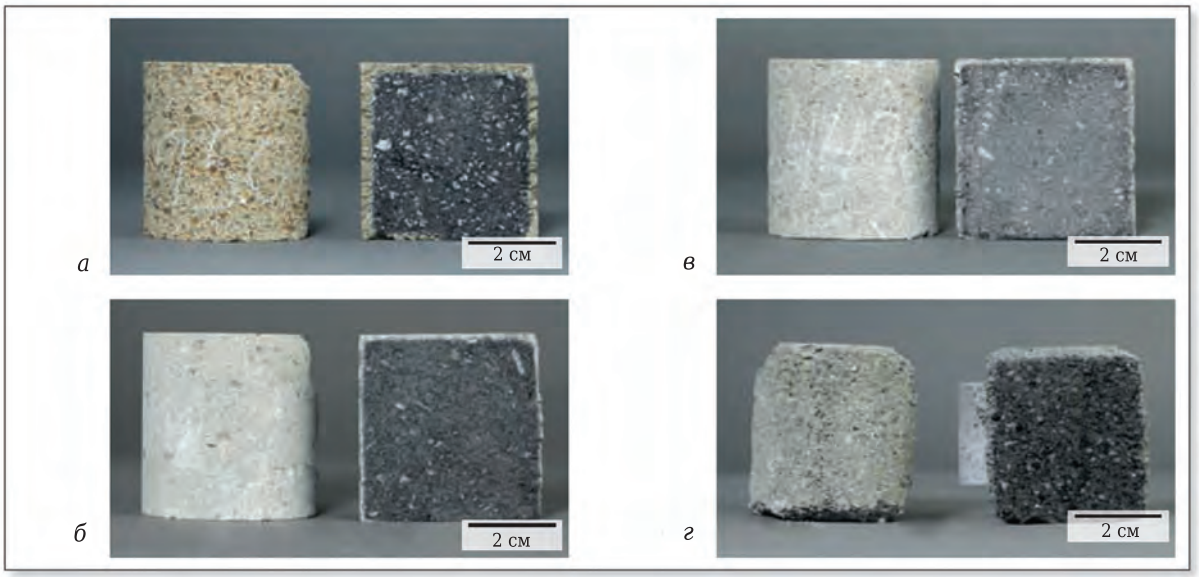


Рис. 10. Изображение различных материалов после испытания на стойкость к окислению в течение 2 ч при 1000 °С в окислительной среде: *а* — ANKERTAP IMR802; *б* — ANKERTAP IMR815X; *в* — ANKERTAP IMR825X; *г* — ANKERTAP IMR801X

и стойкость к окислению по сравнению с материалом летки марки ANKERTAP IMR802. Поскольку стойкость к окислению является существенным критерием для материалов летки конвертера, этот показатель был протестирован в окислительной среде при температуре 1000 °С (рис. 10).

Внутренние леточные блоки (катушки) в процессе эксплуатации подвержены эрозии. Поэтому для сравнения поведения различных марок продукции было проведено испытание на абразивный износ при комнатной температуре (см. табл. 3). В ходе испытания выполняли замер объема материала (см^3), истираемого с плоской поверхности, расположенной под углом 90° к соплу, через которое при определенном давлении вдувался 1 кг отсортированных по крупности зерен карбида кремния.

Для заказчиков, которым требуются обожженные блоки, была разработана марка огнеупора с тщательно подобранным количеством металлических добавок, которая обеспечивает более длительный срок службы и повышенную термостойкость (ANKERTAP IMR814BX). Благодаря оптимальному соотношению металлических порошков можно избежать гидратации карбида алюминия (Al_4C_3).

На некоторых сталеплавильных предприятиях наблюдалось постоянное образование трещин на леточных блоках, связанное с резким нагревом до температуры выпуска после охлаждения во время технического обслуживания. Это приводило к проникновению металла в трещины и образованию сколов. Для решения этой проблемы в огнеупорный материал была введена специальная добавка, создающая более гибкую структуру. Результаты лабораторных испытаний показали, что разрушений нового материала, вызванных термоударом, не наблюдалось. Для оценки производительности новой марки продукции планируется провести ряд эксплуатационных испытаний.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА ШЛАКА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИИ КАНАЛА ЛЕТКИ

В конце выпуска плавки, когда уровень металла существенно снижается, некоторое количество шлака попадает в канал летки. Для исследования этого процесса и изучения возможности снижения количества остаточного металла и шлака, попадающего в летку, при различной геометрии канала летки был применен метод CFD.

Захват шлака происходит в связи с турбулентностью потока при взаимодействии металла и шлака. Этот процесс может быть изучен с помощью модели вихря Рэнкина и методом полого вихря. Модель вихря Рэнкина используют для описания потока, проходящего через отверстие, для нижних уровней ванны, так как на данном этапе поток крайне турбулентный [4]. Метод описывает завихряющийся поток, возникающий в результате вынужденного вихря в центральном ядре, окруженном потенциальным/невихревым потоком. Модель полого вихря может быть использована для описания вихря в системе, содержащей две жидкости, когда более легкая жидкость изначально находится поверх более тяжелой. После образования вихря более легкая жидкость находится в состоянии покоя, а окружающая — в движении. Это влияет на устойчивость вихря [5].

Следующее исследование касалось летки конвертера, однако его результаты действительны и для летки ДСП. Были исследованы три вида

летки — летка CYL с цилиндрической геометрией канала диаметром 140 мм, летка HYFLO с каналом, оптимизированным методом CFD, с переходом от входного диаметра канала 170 мм к выходному диаметру 110 мм и летка с цилиндрическим каналом диаметром 120 мм с конусной областью входа и уменьшением входного диаметра от 180 до 120 мм (рис. 11). При тестировании в реальных условиях эксплуатации начальное время выпуска всех трех видов летки одинаково. При моделировании была исследована также одна зона конвертера, непосредственно прилегающая к летке.

В начале моделирования высота уровня металла в конвертере составляла 1 м, а толщина слоя шлака 0,3 м. Под воздействием силы тяжести на модель металл и шлак полностью вытекли из конвертера. Захват шлака и уровень остаточного металла измеряли по количеству шлака, попавшего в область поперечного сечения на расстоянии 10 см от выходного отверстия летки, с увеличением от 0 до 100 % (рис. 12). Летка с цилиндрической геометрией канала показала наличие самого высокого уровня остаточного металла и наибольший захват шлака, в то время как при моделировании летки HYFLO наблюдались минимальное количество остаточного металла и минимальный захват шлака. Для более подробного сравнительного анализа трех

Рис. 11. Моделирование леток с разной геометрией канала: *а* — цилиндрическая CYL диаметром 140 мм; *б* — летка HYFLO с переходом от входного диаметра 170 мм к выходному диаметру 110 мм; *в* — цилиндрическая с конусной областью входа (CONICAL) с уменьшением входного диаметра от 180 до 120 мм

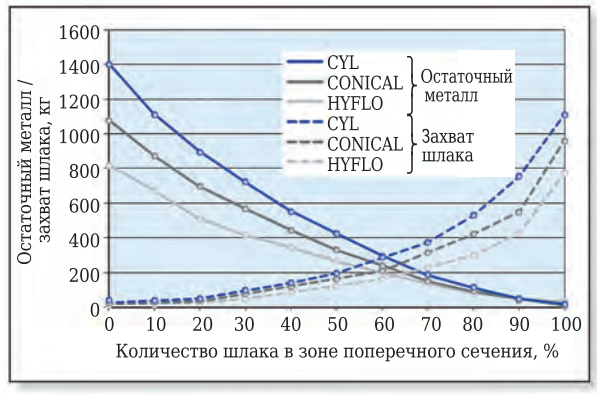


Рис. 12. Остаточный металл и захват шлака при использовании цилиндрической летки CYL, летки HYFLO и конической летки CONICAL по количеству шлака, попавшего в область поперечного сечения на расстоянии 10 см от выходного отверстия летки с увеличением от 0 до 100 %

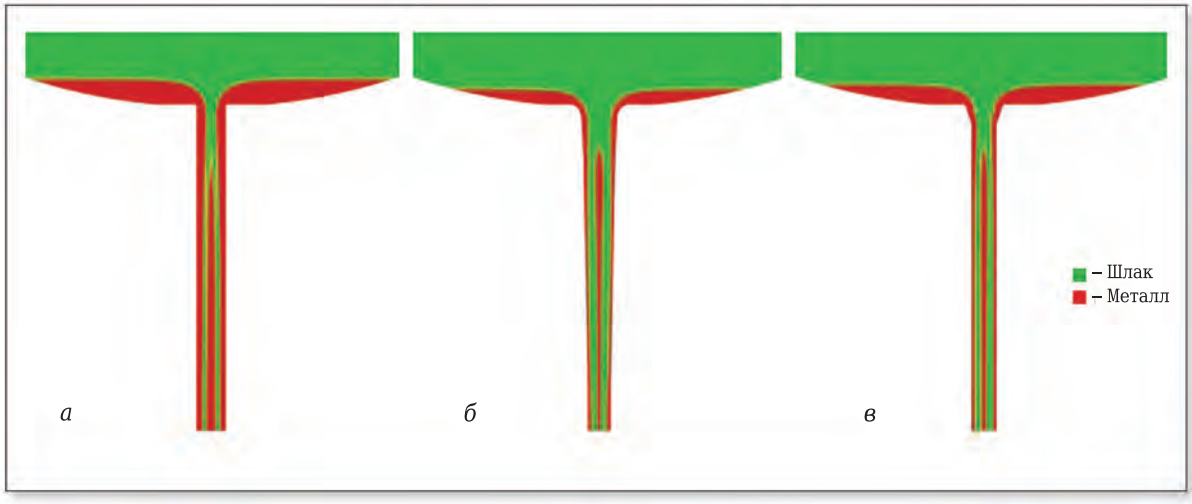


Рис. 13. Сравнение уровня остаточного металла при разных летках конвертера, когда зона поперечного сечения на расстоянии 10 см от выходного отверстия летки на 20 % заполнена шлаком: *а* — CYL; *б* — HYFLO; *в* — CONICAL

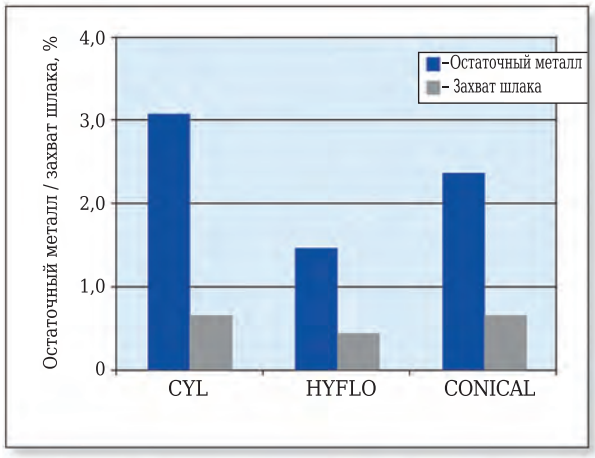


Рис. 14. Сравнение уровня остаточного металла и захвата шлака при разных летках конвертера (CYL, HYFLO и CONICAL), когда область поперечного сечения на расстоянии 10 см от выходного отверстия летки на 20 % заполнена шлаком

каналов летки с разной геометрией количество остаточного металла и захват шлака были исследованы в тот момент, когда область поперечного сечения на расстоянии 10 см от выходного отверстия летки была на 20 % заполнена шлаком (рис. 13). В этот момент у всех трех видов канала летки наблюдалось измеримое различие между захватом шлака и количеством остаточного металла. За счет конусной области входа на цилиндрической летке количество остаточного металла снизилось приблизительно на 0,7 % по сравнению с обычной цилиндрической леткой без модифицированной зоны входа, но захват шлака при этом не изменился (рис. 14). При применении летки HYFLO количество остаточного металла снизилось на 53 % по сравнению с цилиндрической леткой, а захват шлака на 43 %, что эквивалентно увеличению выхода годного более чем на 3 т/плавку, если речь идет, например, о 200-т конвертере. В этом состоит явное преимущество летки с выпускным каналом, оптимизированным методом CFD, благодаря которой снижается турбулентность в области входа. Уменьшение диаметра цилиндрической летки привело лишь к минимальному снижению остаточного уровня металла и не уменьшило захват шлака.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время на рынке представлены три высококачественных марки огнеупорных блоков для летки конвертера. Недавно разработанные марки ANKERTAP HMC269X и ANKERTAP HMC287X являются высококлассными блоками для сегментной, а ANKERTAP IMR802 для изостатически прессованной летки конвертера. В результате эксплуатационных испытаний были установлены дополнительные преимущества материалов, специально созданных для достижения конкретных целей и повышения производительности. Новые марки высококачественных леточных блоков для ДСП также будут успешно представлены на рынке.

Моделирование с применением методов вычислительной гидродинамики (CFD) позволило проследить взаимосвязь между геометрией канала летки и захватом шлака и показало, что выпускной канал, оптимизированный методом CFD, имеет значительные преимущества в отношении уровня остаточного металла и захвата шлака по сравнению со стандартным цилиндрическим и коническим каналами. В настоящее время продолжаются исследования с применением моделирования процесса выпуска металла из конвертера и ДСП, результаты которых позволят оценить преимущества леток с разной геометрией канала. Кроме того, в качестве вспомогательного средства и для визуализации полученных результатов планируется использование водной модели.

Библиографический список

1. ***Bachmayer, J.*** Electric arc furnace taphole changing systems / *J. Bachmayer, R. Sorger* // RHI Bulletin. — 2006. — № 2. — P. 34–37.

2. ***Jeitler, J.*** i-TAP BOF: the new converter taphole system / *J. Jeitler, R. Pungersek, G. Sauer* // RHI Bulletin. — 2007. — № 1. — P. 20–23.

3. ***Pungersek, R.*** Twenty years of ISOJET converter tapholes and the TBD changing device / *R. Pungersek, W. Schantl, J. Pagger, R. Weiss* // RHI Bulletin. — 2010. — № 2. — P. 23–29.

4. ***Siekmann, H. E.*** Strömungslehre: Grundlagen / *H. E. Siekmann, P. U. Thamsen.* — Springer : Berlin, Heidelberg, New York, 2007.

5. ***Llewellyn Smith, S. G.*** Structure and stability of hollow vortex equilibria / *S. G. Llewellyn Smith, D. G. Crowdy* // J. Fluid Mech. — 2012. — Vol. 691. — P. 178–200. ■

Получено 08.04.18
© Биргит Белльгардт, Сара Кёлер, Бернд Нойбауэр, Роланд Пунгерзек, 2019 г.
Пер. — ***О. Н. Дегтярева*** *(РХИ Восток)*

Д. т. н. **И. Д. Кащеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 669.712:628.4.038

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ И ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ (Обзор)

Рассмотрены вопросы получения оксида алюминия из техногенных материалов; различия в структуре, составе и свойствах глиноземов, получаемых различными технологическими способами; обеспечения высокоглиноземистыми материалами отечественной керамической, электронной и огнеупорной промышленности.

Ключевые слова: *глинозем, выщелачивание, техногенные отходы, сырьевая безопасность.*

В современных условиях реализация концепции «Инновации для экономического развития – IFED» все сильнее связана с проблемами комплексной безотходной переработки природных ресурсов и вовлечения многотоннажных промышленных отходов в экологически чистые безотходные инновационные технологии. Количество промышленных отходов за последние сто лет растет по экспоненте. В мире ежегодно образуется только твердых техногенных отходов более 25 млрд т. Из этого количества почти третья часть — более 7 млрд т — приходится на Россию. На территории РФ на начало 2017 г. накоплено более 100 млрд т отходов производства и потребления. Площадь, занимаемая местами организованного захоронения отходов, составила более 400 тыс. га [1].

Геоэкологические проблемы техногенных отходов связаны не только с охраной окружающей среды, но и непосредственно с экономическим развитием регионов. Образование отходов служит также показателем нерационального использования природных ресурсов, в то время как запасы многих из них находятся на грани истощения. Поэтому реабилитация промышленных отходов представляется актуальной природоресурсной, природоохранительной, геоэкологической и экономической задачей. Утилизация отходов является, с одной стороны, средством повышения эффективности производства и сбережения ресурсов, а с другой — естественным, обязательным условием восстановления равновесия в биосфере, поскольку позволяет снижать нагрузку на экосистемы и повышать их устойчивость.

✉

К. Г. Земляной

E-mail: kir77766617@yandex.ru

В России действуют различные федеральные и региональные программы, основной целью которых является обеспечение базовых условий экологически безопасного, устойчивого развития страны через создание нормативной, естественно-научной и технологической базы, т. е. единой государственной политики в сфере обращения с отходами на всех уровнях; обеспечения стабилизации, а в дальнейшем сокращения и ликвидации загрязнения окружающей среды отходами, а также выхода на экономию природных ресурсов за счет максимального вторичного вовлечения отходов в хозяйственный оборот.

Одним из перспективных направлений инновационного процесса является полная переработка промышленных отходов в рамках региональных хозяйственных комплексов. Оно включает извлечение из промышленных отходов дефицитных материалов (чистых оксидов, благородных, цветных, редких, радиоактивных и других элементов) и создание конструкционных и функциональных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками взамен природных, традиционных материалов и металлов. Реализация этой стратегии позволит существенно, более чем на 25 %, уменьшить потребление первичных природных ресурсов, а также решить вопросы сырьевой безопасности страны, в том числе и по материалам, критичным для огнеупорной промышленности, — высокоглиноземистым и магнезиальным.

Основными потребителями оксида алюминия являются алюминиевая, абразивная, ог-

неупорная и керамическая промышленность, в меньших объемах — химическая, стекольная, цементная и другие отрасли. Причем если алюминиевая промышленность нуждается в относительно чистом оксиде (ГОСТ 30558–17 «Глинозем металлургический. Технические условия»), а абразивная промышленность может потреблять оксид алюминия с большим количеством примесей (ГОСТ 30559–98 «Глинозем неметаллургический. Технические условия»), то огнеупорной и керамической промышленности требуется очень чистое сырье — с суммарным содержанием примесей не более 1 мас. % [2, 3]. Получают чистый оксид алюминия в промышленности в основном (до 95 %) по вариантам метода Байера [3, 4] из боксита, алунитов и нефелинов; при этом Россия обеспечена собственными сырьевыми ресурсами для глиноземной промышленности только на половину установленных выпускающих мощностей, до 55 % глинозема Россия импортирует.

Между тем в России существует огромное количество нетрадиционного глиноземистого сырья и алюминийсодержащих отходов различных отраслей промышленности, переработка которых в настоящее время практически не ведется ввиду отсутствия либо нерентабельности технологий утилизации [5, 6]. К самым многотоннажным отходам такого типа относятся красные шламы глиноземного производства, золошлаковые отходы сжигания углей (содержание Al_2O_3 от 15 до 25 мас. %), отработанные катализаторы на основе оксида алюминия (гидрирования нефти, очистки газа от серы, дожигания топлива в автомобилях и т. п. — содержание Al_2O_3 от 60 до 85 мас. %), отходы абразивной промышленности (шламы, пыли, недоплав электрокорунда, бой абразивного инструмента — содержание Al_2O_3 до 90 мас. %), шлаки производства вторичного алюминия (содержание Al_2O_3 до 70 мас. %) и алюмотермического производства редких и тугоплавких металлов (содержание Al_2O_3 до 95 мас. %). Еще одним видом не используемого для получения чистого оксида алюминия высокоглиноземистого сырья являются природные силикаты глинозема (андалузит, кианит, силлиманит), каолины и глины. К этой же категории можно отнести глиноземистые и высокоглиноземистые шлаки черной металлургии, но они, как правило, полностью перерабатываются промышленностью строительных материалов на минеральное волокно, портландцемент, глиноземистый цемент и др.

При производстве глинозема по методу Байера / Байера-спекание в качестве отхода производства образуется красный шлам (red mud) — тонкодисперсный жидкопластичный материал, содержащий гидратные щелочи (до 10–15 мас. %), оксиды железа (до 55 мас. %), кремния (до 20 мас. %), алюминия (до 15 мас. %) и кальция (до 20 мас. %), а также редкие и рассеянные элементы. В настоящее время из-за отсутствия эффективных технологий переработки и политики ПАО «Русал» основная масса красных шламов складируется в специальных шламохранилищах, которые отрицательно воздействуют на окружающую среду и экономику предприятий. В России красных шламов накопилось более 600 млн т с ежегодным пополнением в объеме порядка 6 млн т. Это обусловливает высокую актуальность проблемы создания экономически эффективной технологии утилизации красных шламов, над которой в настоящее время работают многие научно-исследовательские и производственные коллективы [7–15].

Кроме красных шламов в России происходит ускоряющееся накопление золошлаковых отходов от сжигания твердого топлива [16] в объеме более 60 млн т/год [17, 18] с общими запасами порядка нескольких миллиардов тонн. Химический состав золошлаковых отходов сильно меняется в зависимости от вида сжигаемого угля, но в среднем колеблется в следующих пределах, мас. %: Al_2O_3 от 10 до 30, SiO_2 от 20 до 65, ($FeO + Fe_2O_3$) от 4 до 20, CaO от 2 до 50, R_2O от 1 до 10 [19]. Существует большое количество публикаций и патентов, описывающих процессы утилизации золошлаковых отходов в различных отраслях промышленности [20–26], но реальные многотоннажные способы переработки сводятся к выделению из золы алюмосиликатных микросфер [27, 28], использованию золы в составе шихт для производства портландцемента и газобетона [29], в дорожном строительстве [30] с общей долей утилизации до 10 мас. % вновь образующегося объема отходов [31]. Имеются публикации о возможности получения глинозема и/или кремнезема из золошлаковых отходов [32–35], но до реального воплощения такие технологии доведены в настоящее время только в КНР [36, 37].

Относительно малотоннажными (до десятков тысяч тонн) являются техногенные месторождения отработанных катализаторов на основе оксида алюминия, отходов абразивной промышленности, отходов (шлаков) алюмотермического производства с содержанием Al_2O_3 от 60 до 95 мас. %, которые в настоящее время частично перерабатываются на строительные материалы [38, 39], шлакообразующие смеси для черной металлургии [40, 41], керамические, огнеупорные и жаростойкие материалы [42–46].

Еще одним источником высокоглиноземистых материалов может служить природное небокситовое сырье — кианиты, андалузиты, силлиманиты, каолины, глины, добыча и переработка которых в настоящее время ведутся в интересах керамической, огнеупорной, химической и целлюлозно-бумажной промышленности. Представительная информация о состоянии минерально-сырьевой базы высокоглиноземистых минералов в целом

по миру и отдельным странам недостаточна. По имеющимся данным [47], значительными запасами обладают США, ЮАР и Новая Гвинея. В ЮАР запасы алюмосиликатных руд (андалузит и силлиманит) оцениваются 51 млн т. Мировое рудничное производство кианита, андалузита и силлиманита оценивалось в 355 тыс. т в год. Основными импортерами являются ЮАР, США, Франция, Индия, а также Китай, Австралия, Бразилия, Испания, Зимбабве и др.

В России добыча и производство высокоглиноземистых небокситовых минералов в промышленных масштабах осуществляется только Пикалевским комплексом для производства глинозема, цемента и химической продукции, хотя по их запасам Россия занимает одно из первых мест в мире. Изучение процессов переработки такого сырья интенсивно проводилось в 30–50-е годы прошлого столетия, когда были разведаны крупные запасы в Мурманской области, Республике Карелия и в Сибири. Территориальное распределение запасов крайне неравномерно, подавляющий их объем, учитываемый госбалансом и представленный кианитом, сосредоточен в Северо-Западном регионе (99,4 %), в том числе в Мурманской области (99 %) и Республике Карелия (0,4 %); остальные (0,6 %) в Восточно-Сибирском регионе (Республика Бурятия) представлены силлиманитом. Подготовленность к промышленному освоению этих месторождений очень слабая. Это связано с тем, что основной объем запасов находится в сложных транспортно-экономических условиях и освоение требует значительных инвестиций. В результате доля производимых высокоглиноземистых керамических и огнеупорных материалов в России составляет всего 2,5 %, а основным сырьем для их производства остаются дорогостоящий и нетехнологичный технический (металлургический) глинозем, получаемый из бокситов, высокоглиноземистое сырье, импортируемое, как правило, из КНР, и синтетические специальные виды глинозема, импортируемые из КНР, США и Европы. Потребность керамической и огнеупорной отраслей России в чистом высокоглиноземистом сырье при благоприятных экономических условиях и развитии металлургии, керамической, электротехнической и электронной промышленности может достичь 550–600 тыс. т /год.

Таким образом, решение задачи экологического оздоровления окружающей среды на урбанизированных территориях России может одновременно помочь решить проблему сырьевой безопасности сразу нескольких структурообразующих отраслей промышленности в части обеспечения специальными видами оксида алюминия.

Нетехнологичность технического (металлургического) глинозема в керамической и огнеупорной промышленности связана с его составом и структурой, обусловленными технологией получения:

– наличием остатков щелочей (до 0,5 мас. %) как следствие байеровского процесса выщелачивания;

– сферолитной формой частиц, обусловленной действием остатков щелочей на частицы Al_2O_3 в процессе кальцинации гидроксида алюминия;

– содержанием как α- (до 20 мас. %), так и γ-форм оксида алюминия.

Эти особенности состава и структуры являются положительными для электролитического процесса получения металлического алюминия (сферолитная форма обеспечивает текучесть и неслеживаемость материала; наличие щелочей неважно, поскольку в процессе электролиза в ванну вводятся галоидные соли (Na_2Cl, K_2Cl) для обеспечения электропроводности; небольшое количество более совершенной α-формы способствует более быстрому восстановлению металла), но для процессов получения практически всех видов керамики и огнеупоров (кроме электроплавленых глиноземсодержащих материалов) эти особенности отрицательно воздействуют на технологию и экономику производства:

– наличие щелочей обусловливает появление в системе жидкой фазы, способствующей, в свою очередь, образованию крупнокристаллической менее прочной и более электропроводной структуры;

– сферолитная форма не позволяет частицам эффективно спекаться и требует ее разрушения, как правило механическим помолом, что связано как с значительными энергозатратами, так и с загрязнением материала намолом мелющих тел и футеровки измельчающих аппаратов. При этом возможны два варианта технологии: либо помол в аппаратах с керамической (корундовой, бадделеитовой) футеровкой и керамическими (корундовыми, бадделеитовыми) мелющими телами, но из-за малой разности в плотности мелющих тел и измельчаемого материала такой помол длительный, связан с большими энергозатратами и не избавляет от намола мелющих тел / футеровки, т. е. загрязнения материала, либо помол в аппаратах с металлической футеровкой и металлическими мелющими телами, который может происходить быстро и эффективно, но связан с загрязнением материала металлом и требует удаления его отмагничиванием и отмывкой в слабой соляной кислоте, что, в свою очередь, связано с большим количеством оборотной промывной воды и энергозатратами;

– наличие γ-формы оксида алюминия требует ее предварительного перевода в α-форму, поскольку этот переход происходит с существенным уменьшением объема кристаллической решетки (на 8–13 %), что, в свою очередь, приводит к существенной линейной усадке об-

жигаемого материала (до 20 %) и не позволяет получать изделия правильных геометрических размеров и без трещин в один обжиг.

Таким образом, использование технического (металлургического) глинозема в керамической (электрокерамической, электронной) и огнеупорной промышленности требует его предварительного помола, химической очистки от щелочей и продуктов намола и высокотемпературного обжига (1400–1450 °С) для перевода в высокотемпературную α-форму. Все эти операции повышают стоимость глинозема в переделах в 2–3 раза и обусловливают высокую себестоимость высокоглиноземистых керамических и огнеупорных материалов и изделий.

Избавиться от «родовых» особенностей состава и структуры глинозема, полученного вариантами схемы Байера / Байера-спекание, можно использованием комплексных щелочно-кислотных способов переработки исходного алюмосодержащего сырья [48–51] и «кислых» способов, основанных на выщелачивании катиона алюминия из исходных минералов растворами минеральных кислот или кислых солей [52–65]. К основным преимуществам этих методов относятся:

– отсутствие технологически сложных и энергоемких переделов подготовки сырья к переработке;

– снижение требований к качеству исходного сырья, возможность расширения сырьевой базы за счет вовлечения в производство высококремнистых материалов и материалов с относительно малым содержанием оксида алюминия, в том числе техногенных;

– уменьшение количества и объема материальных потоков и, соответственно, энергетических затрат;

– улучшение фильтруемости растворов вследствие отсутствия в технологии гелеобразных кремнийсодержащих продуктов;

– расширение ассортимента выпускаемой продукции за счет полупродуктов — кислых солей алюминия, бесщелочного гидроксида алюминия, а также кеков выщелачивания и чистых продуктов дробного осаждения (чистых гидроксида / оксида железа, диоксида кремния);

– возможности регенерации большей части используемого реагента;

– уменьшение объема отходов производства вплоть до полностью замкнутого технологического цикла и снижения техногенной нагрузки на окружающую среду;

– отсутствие в конечном продукте (оксиде алюминия) щелочей;

– возможность регулировать фазовый состав оксида алюминия в широких пределах температурой и временем конечной термообработки (кальцинации).

Несмотря на внушительный список преимуществ и большое количество научных и технологических работ по кислым способам переработки природных и техногенных глиноземсодержащих материалов, в настоящее время действующих промышленных технологий в РФ не существует. Это связано как с объективными, так и с субъективными причинами.

К объективным причинам следует отнести:

– относительно небольшой (в натуральном выражении) рынок специальных видов глинозема в России и доступность зарубежных источников как по технической возможности, так и по финансовым условиям;

– более дорогие реагенты (кислоты, кислые соли);

– более дорогое оборудования для процесса (кислотостойкое исполнение практически всех аппаратов и магистралей);

– трудность разделения 3-валентных катионов в растворе (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+});

– большое число циклов отмывки осадков и большое количество оборотных промывных вод, требующих концентрирования основного реагента для возвращения в технологию;

– риски выбросов реагентов / рабочих растворов / рабочих газов в процессе производства.

К субъективным причинам относятся:

– отсутствие понимания разницы в структуре и свойствах глиноземов, полученных по щелочной и кислой технологиям, и возможности / эффективности их применения в различных технологических процессах в качестве сырья;

– отсутствие экономической необходимости у производителей глинозема в замене существующих или реализации новых технологий ради небольшого рынка;

– большое число разнообразных научных и научно-технологических исследований по небайеровским схемам получения глинозема и отсутствие единого мнения в научно-технологическом сообществе об оптимальной схеме получения глинозема нещелочным методом;

– отсутствие действующих производств и неуверенность инвесторов / руководителей предприятий в технологической состоятельности и эффективности отечественных нетрадиционных способов получения оксида алюминия;

– отсутствие интереса как у государственных, так и у частных венчурных компаний и грантодержателей к теме обеспечения сырьевой независимости промышленности Российской Федерации по целому ряду направлений, в том числе и по специальным видам глинозема для керамической, электронной и огнеупорной промышленности.

Таким образом, вопрос об обеспечении целого ряда отраслей отечественной промышленности (керамической, электротехнической, электронной, огнеупорной) специальными видами глинозема, позволяющими производить продукцию на современном уровне, до сих пор остается открытым.

Библиографический список

1. Государственные доклады об охране и о состоянии окружающей среды Российской Федерации. [Электронный ресурс]. — Режим доступа http://www.mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1101 (дата обращения 28.02.2017).

2. ***Кумачева, С. А.*** Характеристики исходных материалов для получения корундовых подложек методом пленочного литья / *С. А. Кумачева, П. М. Плетнев* // Эффективные рецептуры и технологии в строительном материаловедении : сб. Междунар. науч.-техн. конф. / Новосиб. гос. аграрный ун-т. — Новосибирск : Изд-во Новосиб. ун-та, 2017. — С. 84–88.

3. ***Арлюк, Б. И.*** Комплексная переработка щелочного алюминийсодержащего сырья / *Б. И. Арлюк, Ю. А. Лайнер, А. И. Пивнев*. — М. : Металлургия, 1994. — 384 с.

4. ***Одокий, Б. Н.*** Минерально-сырьевая база алюминиевой промышленности мира / *Б. Н. Одокий, Т. С. Остроумова, А. Ю. Меньшин* // Минеральное сырье, серия геолого-экономическая, № 11. — М. : ВИМС, 2001. — 106 с.

5. ***Перепелицын, В. А.*** Техногенное минеральное сырье Урала / *В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев* [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.

6. ***Склярова, Г. Ф.*** Альтернативные виды нетрадиционного огнеупорного сырья на территории Дальнего Востока / *Г. Ф. Склярова* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 1. — С. 6–13.

7. ***Распопов, Н. А.*** Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов / *Н. А. Распопов, В. П. Корнеев, В. В. Аверин* [и др.] // Металлы. — 2013. — № 1. — С. 41–45.

8. ***Сизяков, В. М.*** Подготовка бокситов для изучения возможности переработки красных шламов для использования в черной металлургии / *В. М. Сизяков, О. А. Дубовиков, Н. В. Николаева, М. Г. Яковлев* // Цветные металлы. — 2013. — № 2 (842). — С. 57–62.

9. ***Утков, В. А.*** Теория и практика переработки красных шламов / *В. А. Утков* // Техника и технология. — 2012. — № 3. — С. 56, 57.

10. ***Романец, В. А.*** Утилизация красных шламов алюминиевой промышленности процессом Ромелт / *В. А. Роменец, В. С. Валавин, Ю. В. Похвиснев* [и др.] // Цветные металлы. — 2011. — № 7. — С. 39–44.

11. ***Тантуров, И. Н.*** Совместное водное выщелачивание красного шлама и замасленной окалины / *И. Н. Тантутров, М. Н. Свиридова, В. В. Кашин, А. Н. Савеня* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2012. — № 3. — С. 20–25.

12. ***Сальникова, Е. В.*** Извлечение суммы редкоземельных элементов методом комплексной обработки отходов глиноземных производств Уральского алюминиевого завода / *Е. В. Сальникова, Т. М. Достова* // Вестник Оренбург. гос. ун-та. — 2011. — № 12 (131). — С. 390–392.

13. ***Газалеев, Г. И.*** Влияние вещественного состава красных шламов на технологические показатели их обогащения / *Г. И. Газалеев, С. Л. Орлов, Н. А. Сопина* [и др.] // Цветные металлы-2012 : сб. науч. статей. — Красногорск : Версо, 2012. — С. 267–271.

14. ***Панов, А. А.*** Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / *А. А. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер* // Цветные металлы-2012 : сб. науч. статей. — Красногорск : Версо, 2012. — С. 272–277.

15. ***Леонтьев, Л. И.*** Пирометаллургическая схема комплексной переработки красных шламов с получением сырья для черной металлургии / *Л. И. Леонтьев, О. Ю. Шешуков, Г. Н. Кожевников* [и др.] // Черная металлургия. — 2013. — № 7. — С. 71–73.

16. ***Новоселова, О. А.*** Образование и накопление золошлаковых отходов на тепловых угольных электростанциях в Российской Федерации / *О. А. Новоселова, Ю. К. Целыковский* // ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси. — 2013. — № 1 (28). — С. 68–79.

17. ***Владимирова, Е. А.*** Перспективы использования зол и шлаков ТЭС Свердловской области / *Е. А. Владимирова, В. М. Уфимцев* // Проблемы экологии и охраны окружающей среды. — Екатеринбург : УПИ, 1996. — С. 15, 16.

18. ***Бирюков, В. В.*** Эффективные направления крупномасштабного использования золошлаковых отходов / *В. В. Бирюков, С. Е. Метелев, В. В. Сиротюк, В. Р. Шевцов* // Сибирский торгово-экономический журнал. — 2008. — № 7. — С. 66–70.

19. ***Сайбулатов, С. Ж.*** Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС / *С. Ж. Сайбулатов*. — М. : Стройиздат, 1990. — 248 с.

20. ***Комков, А. А.*** Пирометаллургическая технология как эффективный способ утилизации золошлаковых отходов и безотходного сжигания различных типов твердого топлива / *А. А. Комков, А. В. Баласанов, Л. И. Дитятовский* [и др.] // Уголь. — 2013. — № 9 (1050). — С. 65–70.

21. ***Колмогорцев, Б. В.*** К вопросу переработки и утилизации золошлаковых отходов / *Б. В. Колмогорцев* // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. — 2013. — № 3. — С. 2–16.

22. ***Волокитин, Г. Г.*** Технология получения минеральных волокон путем утилизации золошлаковых отходов и отходов горючих сланцев / *Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, С. Волланд* // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 3–5.

23. ***Денисов, В. В.*** Использование золошлаковых отходов в мелиоративном и водохозяйственном строительстве / *В. В. Денисов, А. М. Васильев* // Мелиорация и водное хозяйство. — 2013. — № 3. — С. 44–46.

24. ***Целыковский, Ю. К.*** Организация при угольных ТЭС производства безобжигового зольного песка — эффективное направление расширения использования золошлаковых отходов ТЭС России / *Ю. К. Целыковский, Л. Ю. Ерихемзон* // Энергетик. — 2013. — № 8. — С. 26–28.

25. ***Васильев, А. М.*** Перспективные направления утилизации крупнотоннажных отходов энергетических предприятий и углеобогатительных фабрик / *А. М. Васильев, В. В. Денисов* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. — 2012. — № 2. — С. 105–108.

26. ***Седых, В. И.*** Выплавка чугуна из золошлаковых отходов ТЭС и отходов алюминиевого производства / *В. И. Седых, С. А. Соболев, В. В. Власова* // Вестник Иркут. гос. техн. ун-та. — 2007. — Т. 29, № 1. — С. 6–9.

27. **Пат. 2225475 Российская Федерация.** Способ улавливания с поверхности водоема плавающих по-

лых зольных микросфер и устройство для его осуществления / Струков А. С., Еремин К. В. ; заявл. 11.06.02 ; опубл. 10.03.04.

28. ***Самороков, В. Э.*** Использование микросфер в композиционных материалах / *В. Э. Самороков, Е. В. Зелинская* // Вестник Иркут. гос. техн. ун-та. — 2012. — Т. 68, № 9. — С. 201–205.

29. ***Деева, А. С.*** Исследование применимости отходов топливно-энергетического комплекса при производстве цемента / *А. С. Деева, Е. С. Чиканова* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Сер. Технические науки. — 2013. — № 2 (171). — С. 86–89.

30. ***Жуков, С. В.*** Зола в дорожном строительстве / *С. В. Жуков, М. А. Ращупкина* // Ориентированные фундаментальные исследования — основа модернизации и инновационного развития архитектурно-строительного и дорожно-транспортного комплексов России : Мат-лы 66-й Междунар. науч.-практ. конф. ФГБОУ ВПО СибАДИ. — Омск : Сибирская гос. автомобильно-дорожная академия, 2012. — С. 214–216.

31. ***Борисенко, Л. Ф.*** Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций / *Л. Ф. Борисенко, Л. М. Делицын, А. С. Власов.* — М. : Геоинформмарк, 2001. — 68 с.

32. **Пат. 2200708 Российская Федерация.** Способ получения глинозема / Лупин В. В., Козлов Б. В. — № 20001177001/12 ; заявл. 04.07.2000 ; опубл. 20.03.03.

33. **Пат. 2389682 Российская Федерация.** Способ восстановления кремнезема и глинозема из летучей угольной золы / Цзиньгуо К., Сонгквинг Г. — № 2007/00247520070816 ; заявл. 16.08.07 ; опубл. 20.05.10.

34. **Пат. 2261841 Российская Федерация.** Способ гидрохимического получения высокодисперсного диоксида кремния из техногенного кремнийсодержащего сырья / Борбат В. Ф., Адеева Л. Н., Михайлов Ю. Л., Чариков Э. О., Пашков Г. Л., Аншиц А. Г. — 2004109475/15 ; заявл. 29.03.04 ; опубл. 10.10.05.

35. **Патент 98113521 Российская Федерация.** Способ выделения глинозема и кремнезема / Нехари Ш., Горин Ч., Лин И., Беркович А. — № 98113521 ; заявл. 15.07.98 ; опубл. 20.06.2000.

36. Ноу-хау: угольная зола навсегда решит проблему источников глинозема для Китая [Электронный ресурс] Ukrbascompany: 10.02.2011/ Режим доступа: http://ukrbascompany.at.ua/news/10_02_2011_nou_khau_ugolnaja_zola_navsegda_reshit_problemu_istochnikov_glinozema_dlja_kitaja/2011-02-10-729.

37. Китай добился успеха в производстве глинозема из угольной золы [Электронный ресурс], информационно-аналитический центр «МИНЕРАЛ», 2014. — Режим доступа: http://www.mineral.ru/News/35022.html.

38. ***Кулявцев, И. Ю.*** Разработка составов строительных композитов различного функционального назначения с использованием абразивных и полимерных обходов : дис. … канд. техн. наук / *И. Ю. Кулявцев.* — Волгоград, 2007.

39. ***Бутовский, М. Э.*** Отходы абразивного производства и их утилизация / *М. Э. Бутовский* // Станки и инструменты. — 2009. — № 12. — С. 29–33.

40. ***Ушеров, А. И.*** Брикеты из активизированных отходов производства вторичного алюминия для металлургического использования / *А. И. Ушеров, В. И. Шишкин, И. В. Шишкин* // Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих материалов : сб. докл. междунар. конф. — Белгород : БелГТАСМ, 1997. — Ч. 1. — С. 162, 163.

41. **Пат. 2092589 Российская Федерация.** Способ производства брикетов из алюмосодержащего материала / Ушеров А. И., Ишметьев Е. Н., Шишкин В. И., Шишкин И. В., Глызин А. В., Головатин Н. Г., Мальцев А. А., Никитин Ю. С. — № 94017328/02 ; заявл. 11.05.94 ; опубл. 10.10.97, Бюл. № 28.

42. ***Саркисов, П. Д.*** Отходы различных производств — сырье для получения строительных материалов / *П. Д. Саркисов* // Экология и промышленность России. — 2001. — № 3. — С. 4–7.

43. ***Абдрахимова, Е. С.*** Использование отходов цветной металлургии в производстве керамических материалов / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Огнеупоры и техническая керамика.— 2005. — № 12. — С. 35–42.

44. ***Чусовитина, Т. В.*** Отходы металлургической промышленности — сырье для производства огнеупоров / *Т. В. Чусовитина, И. И. Овчинников, Н. А. Сизова* [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 2. — С. 23–25.

45. **Пат. 2163227 Российская Федерация.** Способ изготовления керамических изделий из алюминиевых шлаков / Плинер С. Ю., Шмотьев С. Ф. — № 2000117955/03 ; заявл. 11.07.2000 ; опубл. 20.07.01, Бюл. № 7.

46. ***Перепелицын, В. А.*** Минеральный состав и применение высокоглиноземистого техногенного сырья / *В. А. Перепелицын, В. А. Коротеев, В. М. Рытвин, В. Г. Григорьев* // Труды Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого. — 2011. — № 158. — С. 173–178.

47. Industrial Minerals. — 1995–2002, Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the interior, U.S. geological Survey. — 2000–2003.

48. ***Иванов, М. А.*** Разработка комплексной технологии получения глинозема из российского низкокачественного высококремнистого сырья / *М. А. Иванов* // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. — 2016. — № 3 (25). — С. 28–31.

49. ***Сагарунян, С. А.*** Исследование процессов и разработка технологии комплексной переработки перлитов / *С. А. Сагарунян, И. М. Макарян, А. Г. Арустамян* [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. — 2015. — № 5 (31). — С. 91–93.

50. ***Khaitan, S.*** Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue / *S. Khaitan, D. A. Dzombak, G. V. Lowry* // Environmental Engineering Science. — 2009. — Vol. 26, № 5. —P. 873–881.

51. ***Yinglong, S.*** Recovery of alumina from coal fly ash by $CaCl_2$ calcination followed by H_2SO_4 leaching / *S. Yinglong, L. Zhenkai, S. Fangyan* [et al.] // Environmental & Analytical Toxicology. — 2017. — Vol. 7, № 1. — P. 1–6.

52. ***Шварцман, Б. Х.*** Кислотные методы переработки глиноземсодержащего сырья / *Б. Х. Шварцман.* — М. : Цветметинформация, 1964. — 83 с.

53. ***Лайнер, Ю. А.*** Комплексная переработка алюминийсодержащего сырья кислотными способами / *Ю. А. Лайнер.* — М. : Наука, 1982. — 208 с.

54. ***Лайнер, Ю. А.*** Научные основы и технологии комплексной переработки алюминийсодержащего сырья нетрадиционными способами. Актуальные научно-

технические проблемы алюминиевой промышленности России / *Ю. А. Лайнер, А. С. Тужилин, С. П. Перехода* // РАН-ОАО «Русский алюминий». Выпуск второй. — М., 2003. — С. 103–120.

55. ***Панов, А. В.*** Состояние и перспективы развития кислотных способов получения глинозема / *А. В. Панов, А. С. Сенюта, А. Г. Сусс, Ю. А. Лайнер* / Цветные металлы-2012 : сб. науч. статей. — Красноярск : Версо, 2012. — С. 272–277.

56. ***Романов, Л. Г.*** Кислотная переработка экибастузских золошлаков / *Л. Г. Романов, С. С. Нуркеев.* — Алма-Ата : Наука, 1986. — 213 с.

57. ***Лайнер, Ю. А.*** Теория и технология гидрометаллургических способов переработки алюминийсодержащего сырья / *Ю. А. Лайнер* // Сб. тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». Москва, 16–18 февраля 2009 г. — М. : МИСиС. — С. 132, 133.

58. ***Jian, Ding.*** Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: a concise review / *Ding Jian, Ma Shuhua, Shen Shirley* [et al.] // Waste Management. — 2017. — Vol. 60. — P. 375–387.

59. ***Weissenbaeck, H.*** Development of chloride based metal extraction techniques / *H. Weissenbaeck, B. Nowak, D. Vogl, H. Krenn* // Advancements and setbacks : proceedings of nickel-cobalt-copper conference of ALTA-2013, 29 May – 1 June, 2013. Perth: WA. Melbourne. — Australia. — P. 360–362.

60. ***Numluk, P.*** Sulfuric acid and ammonium sulfate leaching 10 of alumina from lampang clay / *P. Numluk, A. Chaisena* // E-Journal of Chemistry. — 2012. — Vol. 9, № 3. — P. 1364–1372.

61. ***Van der Merwe, E. M.*** Ammonium sulphate and/or ammonium bisulphate as extracting agents for the recovery of aluminium from ultrafine coal fly ash / *E. M. Van der Merwe, C. L. Gray, B. A. Castleman* [et al.] // Hydrometallurgy. — 2017. — Vol. 171. — P. 185–190.

62. ***Ding, Jian.*** Research and industrialization progress of recovering alumina from fly ash: A concise review / *Jian Ding, Shuhua Ma, Shirley Shen* [et al.] // Waste Manag. — 2017. — Vol. 60. — P. 375–387.

63. ***Dehua, Xu.*** A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in NH_4HSO_4 + H_2SO_4 mixed solution / *Xu Dehua, Li Huiquan, Bao Weijun, Wang Chenye* // Hydrometallurgy. — 2016. — Vol. 165. — P. 336–344.

64. ***Van der Merwe, E. M.*** Ammonium sulphate and/or ammonium bisulphate as extracting agents for the recovery of aluminium from ultrafine coal fly ash / *E. M. Van der Merwe, C. L. Gray, B. A. Castleman* [et al.] // Hydrometallurgy. — 2017. — Vol. 171. — P. 185–190.

65. ***Кащеев, И. Д.*** Новые возможности кислотного способа получения оксида алюминия / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, А. В. Доронин, Е. Ю. Козловских* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 4. — С. 6–12.

Kashcheev, I. D. New possibilities for an acid method of preparing aluminum oxide / *I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, A. V. Doronin, E. Yu. Kozlovskikh* // Refract. Ind. Ceram. — 2014. — Vol. 55, № 2. — P. 87–92. ■

Получено 13.11.18.
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

К. т. н. **И. А. Чугунова**[1] (✉), **В. В. Казаков**[2], **А. А. Котенко**[3], **И. Н. Квасов**[3]

[1] *ООО «Центр Тестирования и Контроля», г. Воронеж, Россия*

[2] *АО «Волжский трубный завод», г. Волжский Волгоградской обл., Россия*

[3] *ООО «ЕвроТехМет», г. Воронеж, Россия*

УДК 666.76:621.746.328-33].004.6

РЕМОНТ ПЛИТ ДЛЯ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ

Изложены результаты испытаний восстановленных шиберных плит на металлургических предприятиях РФ. Установлены особенности физико-химических показателей плит.

Ключевые слова: *плиты для шиберных затворов, сталеразливочный ковш, ремонтопригодность, разливочное отверстие, вторичные ресурсы.*

ООО «Немецкие инновационные огнеупорные системы» приобрело лицензию на технологию ремонта и изготовления плит для шиберных затворов. Использование отремонтированных шиберных плит на металлургических заводах Германии, таких как Mittal Steel, Thyssen Krupp (г. Дуйсбург), проводится с 2005 г. Достигнутая стойкость таких плит сопоставима со стойкостью корундографитовых шиберных. Технический результат этого проекта — повторное использование плиты для шиберного затвора, а также металлической обечайки плиты.

Зарубежная технология и комплексная программа по организации специализированного производства — восстановления огнеупора позволят решить также проблему использования техногенных отходов и экологической безопасности. Огнеупорные изделия, отработавшие межремонтный цикл, подлежат утилизации. Выбор возможных вариантов использования отходов весьма ограничен, поэтому повторное использование отремонтированных плит — приоритетное направление. Возможно повторное использование плит при сохранении их геометрических характеристик и внешнего вида. Критериями оценки для их восстановления являются: наличие глубоких трещин на поверхности плиты и прочих повреждений, степень износа разливочного отверстия, состояние металлической обечайки. С учетом высоких требований к надежности эксплуатации плит технология их восстановления требует особого внимания и специального обучения персонала.

✉
И. А. Чугунова
E-mail: chugunova_i@mail.ru

Возможны следующие виды ремонта: заливка рабочей части плиты, прессованной и обожженной вставки огнеупорным бетоном, вклеивание прессованной вставки в заранее подготовленную плиту. Технология ремонта включает несколько этапов: осмотр отработанной плиты и обечайки; очистка поврежденных выпускного отверстия и зоны износа (вызванных эрозией); нанесение специальной канавки по внутреннему диаметру выпускного отверстия для сцепления бетона или формованной вставки с телом плиты (создается дополнительная механическая надежность); заливка бетоном или вклеивание вставки на специальный огнеупорный клей; сушка и термообработка изделия; шлифование поверхности плиты; затирание раствором, стойким по отношению к расплавленной стали, незначительных трещин на поверхности плиты; повторная термообработка плиты, нанесение специальных смазок (закрытие пор и улучшение скольжения). Изготовленная таким образом плита предназначена для использования в шиберных затворах.

Для получения материала, обладающего хорошими физико-химическими характеристиками, необходимы следующие условия: материал основы — заполнитель должен иметь кроме необходимых механических и термомеханических характеристик, по возможности, более плотную упаковку частиц; связующее должно равномерно покрывать зерна компонентов смеси. Поэтому для изготовления вибролитых плит использовали низкоцементные бетоны корундового и корундошпинельного составов с заполнителем из табулярного глинозема. В результате испытаний установлено, что наиболее устойчив к размыванию бетон с содержанием шпинели 5–6 %. В 60–90-т сталеразливочных ковшах вибролитая

плита работает 3–4 плавки (рис. 1). На рис. 2 показана плита после двух плавок с использованием заливки ее рабочей части огнеупорным бетоном.

Для ремонта методом вклеивания используют прессованные вставки корундоуглеродистого состава на основе табулярного глинозема с добавкой 5–6 % ZrO_2, т. е. вставки изготавливают преимущественно из материала, имеющего по меньшей мере такую же стойкость, что и исходная плита. При этом наблюдается значительно меньшее размывание выпускного отверстия (1–1,5 мм). Очевидно, что плотная структура огнеупора препятствует проникновению расплава в глубь плиты и тем самым снижает риск ее разрушения.

Идеальная структура огнеупора для обеспечения оптимальных эксплуатационных свойств — пористая, с порами закрытого типа, что препятствует проникновению расплава и разрушению огнеупора. Одним из основных способов повышения плотности углеродных материалов является пропитка пеком, в результате чего пористость изделий из этих материалов понижается до 4 %, повышается их устойчивость к химической эрозии и механическому разрушению. Стойкость таких плит для 130–160-т сталеразливочных ковшей составляет 2–4 плавки (рис. 3).

Для каждого конкретного предприятия используют вставки определенных размеров с учетом характеристик ремонтируемых плит. Опытно-промышленные испытания прошли на ряде металлургических предприятий: ГУП «Литейно-прокатный завод», Уральская Сталь, Камский металлургический комбинат «ТЭМПО», Волжский трубный завод, Волга-Фест (Донской электрометаллургический завод), Абинский электрометаллургический завод, Ростовский электрометаллургический завод. Снижение удельных затрат на закупку шиберных плит за счет использования технологии ремонта составляет 25–30 %. Территориальная близость к потребителям повышает гибкость и оперативность в поставках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изготовления огнеупорных плит для шиберных затворов с высокими прочностью и термостойкостью на основе старых отработанных. Потенциальными потребителями таких огнеупоров, очевидно, станут в ближайшее время многие металлургические предприятия. ■

* * *

*Руководителем данного проекта являлся **Игорь Николаевич Квасов**. При его непосредственном участии и руководстве запущен в работу цех по производству и ремонту шиберных плит для сталеразливочных ковшей. Светлая ему память.*

Получено 02.04.19
© И. А. Чугунова, В. В. Казаков, А. А. Котенко, И. Н. Квасов, 2019 г.

Рис. 1. Новая вибролитая плита после четырех плавок

Рис. 2. Отремонтированная плита (рабочая часть залита бетоном) после двух плавок

Рис. 3. Плита с прессованной вставкой после двух плавок (*а*) и плита до ремонта (*б*)

К. т. н. **М. Ю. Турчин**[1], **А. В. Масалимов**[2],
д. ф.-м. н. **А. Н. Смирнов**[2] (✉), к. т. н. **И. А. Гришин**[2]

[1] *ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия*
[2] *ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия*

УДК 661.846.22:631.432.33.001.57

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОЙ МАГНЕЗИИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Приведены результаты анализа условий термодинамического равновесия процесса углекислотного выщелачивания, на базе которых была разработана математическая модель определения параметров для наиболее полного извлечения оксида магния, имеющегося в сырье. Данные лабораторных исследований на образцах магнезита Саткинского месторождения Челябинской обл. подтвердили адекватность результатов моделирования.

Ключевые слова: *оксид магния, магнезит Саткинского месторождения, термомеханическое обогащение, бикарбонатный способ извлечения, математическая модель.*

ВВЕДЕНИЕ

Оксид магния является важным сырьем для производства огнеупоров, резинотехнических изделий в строительной отрасли. Производство оксида магния в России в настоящее время ведется в основном путем переработки бишофита и магнезита. При этом основными методами получения являются солянокислый с гидролизом хлорида магния, аммонийный и бикарбонатный [1–9]. Бикарбонатный метод позволяет получать высокочистый магний с высокой активностью поверхности. Одним из основных недостатков бикарбонатного способа получения оксида магния является малая удельная производительность из-за низкой растворимости бикарбоната магния. В связи с этим вопрос наиболее полного извлечения имеющегося в сырье MgO имеет важное значение.

Цель настоящей работы — анализ условий термодинамического равновесия процесса углекислотного выщелачивания, разработка математической модели для определения параметров, при которых возможно наиболее полное извлечение имеющегося в сырье MgO, и апробация модели в лабораторных условиях на образцах магнезита Саткинского месторождения.

✉
А. Н. Смирнов
E-mail: sman@magtu.ru

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

С точки зрения термодинамики растворимость бикарбонатов зависит от температуры и давления CO_2, а кинетика выщелачивания определяется, в частности, активностью твердых фаз, представленных в сырье. Известно, что температура и продолжительность обжига во многом определяет удельную поверхность продуктов термического разложения (рис. 1). Например, удельная поверхность максимальна (~80 м^2/г) при 2-ч обжиге и температуре 650 °С [10, 11]. Однако, как показали исследования, часть магнезита остается неразложившейся; параметры обжига в нашем случае соответствовали точке *A* (см. рис. 1), т. е. температуре 700 °С и продолжительности 3 ч.

Результаты термогравиметрических исследований магнезита показали (рис. 2), что маг-

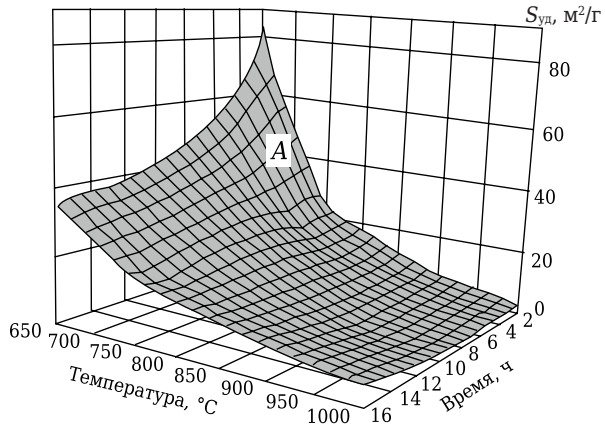


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ обожженного магнезита от температуры и длительности обжига

незит содержит примеси карбонатов железа и кальция, а также непрерывный ряд твердых растворов $MgCO_3$–$CaCO_3$–$FeCO_3$. Таким образом, пренебрегать активностью компонентов нельзя. Будем полагать, что из присутствующих в исходном минерале карбонатов не подвергся термическому разложению только $CaCO_3$; все остальные карбонаты полностью разложились и представляют собой MgO и FeO. При этом в процессе разложения доломитов возможно образование твердых растворов MgO–$CaCO_3$. Кроме того, было установлено, что практически до насыщения раствора бикарбонатом магния его содержание мало влияет на скорость выщелачивания. Порядок реакции по CO_2 в начальный период близок к 1, но имеет тенденцию к росту при увеличении степени извлечения MgO, а энергия активации процесса выщелачивания составляет примерно 45 кДж/моль [12–15].

В целом процесс выщелачивания может быть описан системой равновесных реакций:

$$CO_2\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (р\text{-}р), \quad (1)$$

$$CO_2\ (р\text{-}р) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows H_2CO_3\ (р\text{-}р), \quad (2)$$

$$H_2CO_3\ (р\text{-}р) \rightleftarrows H^+\ (р\text{-}р) + HCO_3^-\ (р\text{-}р), \quad (3)$$

$$HCO_3^-\ (р\text{-}р) \rightleftarrows H^+\ (р\text{-}р) + CO_3^{2-}\ (р\text{-}р), \quad (4)$$

$$MgCO_3\ (тв) \rightleftarrows Mg^{2+}\ (р\text{-}р) + CO_3^{2-}\ (р\text{-}р), \quad (5)$$

$$CaCO_3\ (тв) \rightleftarrows Ca^{2+}\ (р\text{-}р) + CO_3^{2-}\ (р\text{-}р), \quad (6)$$

$$FeCO_3\ (тв) \rightleftarrows Fe^{2+}\ (р\text{-}р) + CO_3^{2-}\ (р\text{-}р), \quad (7)$$

$$MgCO_3\ (тв) + H_2CO_3\ (р\text{-}р) \rightleftarrows Mg^{2+}\ (р\text{-}р) + 2HCO_3^-\ (р\text{-}р), \quad (8)$$

$$CaCO_3\ (тв) + H_2CO_3\ (р\text{-}р) \rightleftarrows Ca^{2+}\ (р\text{-}р) + 2HCO_3^-\ (р\text{-}р), \quad (9)$$

$$FeCO_3\ (тв) + 2H_2CO_3\ (р\text{-}р) \rightleftarrows Fe^{2+}\ (р\text{-}р) + 2HCO_3^-\ (р\text{-}р). \quad (10)$$

При этом реакции (5) и (7) будут присутствовать в модели ввиду того, что возможно не только растворение оксидов, но и образование, выделение карбонатов в виде отдельных твердых фаз.

Используя систему констант равновесия реакций (1)–(10), можно однозначно определить концентрации всех компонентов раствора при известных температуре, парциальном давлении углекислого газа P_{CO_2} и активности a твердых фаз:

$$P_{CO_2} = E\frac{[CO_2]}{\sum_{i=1}^{n} c_i},\ K_2 = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2][H_2O]},\ K_3 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]},$$

$$K_4 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[H_2CO_3^-]},\ K_{5-7} = \frac{[Me^{2+}][CO_3^{2-}]}{a_{MeCO_3}},\ K_{8-10} = \frac{[Me^{2+}][HCO_3^-]^2}{a_{MeCO_3}[H_2CO_3]},$$

где E — константа Генри для водного раствора углекислого газа, Па; Me^{2+} — катионы магния, кальция и железа в соответствующих константах равновесия; c — концентрация, моль/л.

Моделирование на основе анализа термодинамических равновесий при этом проводили с учетом следующих предположений:

– извлечение магния должно быть селективным и максимально полным. Нижней границей селективности извлечения было принято соотношение Mg:Ca = 30:1;

– решение системы уравнений на основе констант равновесия проводили посредством оптимизации концентраций методом Левенберга – Маркравдта [16–18];

– в исследуемом сырье основной минерал представлен магнезитом и в небольших количествах твердыми растворами $MgCO_3$–$CaCO_3$–$FeCO_3$. В ходе моделирования активность фаз не учитывали и принимали равной единице. Однако активностью компонентов твердых фаз можно корректировать модель в соответствии с экспериментальными данными и для адаптации ее к различным типам руд.

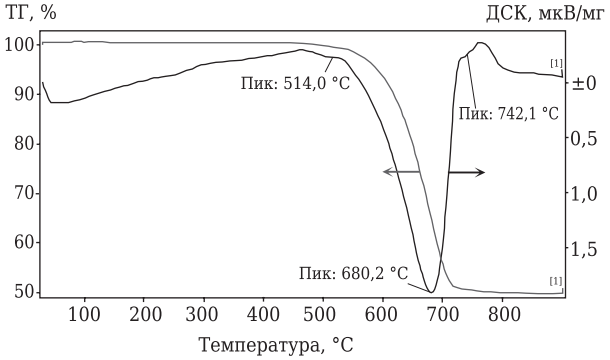


Рис. 2. Термограмма разложения магнезита Саткинского месторождения

На рис. 3 и 4 показаны зависимости равновесной концентрации ионов магния и кальция в растворе в зависимости от температуры t и P_{CO_2}. С ростом температуры концентрация ионов маг-

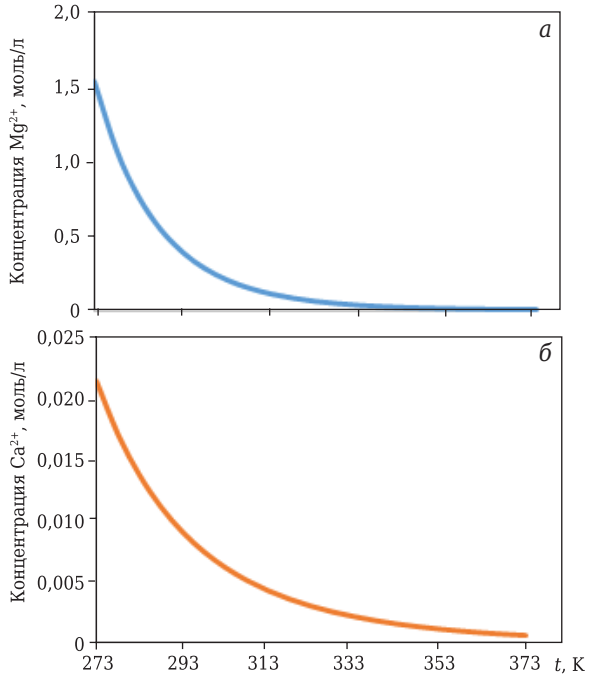


Рис. 3. Зависимости концентрации ионов магния (*а*) и кальция (*б*) при углекислотном выщелачивании от t. P_{CO_2} = 1 ат

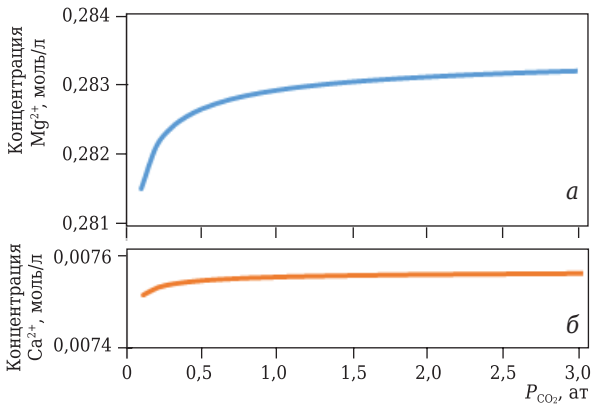


Рис. 4. Зависимости концентрации ионов магния (*а*) и кальция (*б*) при углекислотном выщелачивании от P_{CO_2}. t = 298 К

ния в растворе снижается. Это связано с тем, что определяющим фактором в данном случае являются процессы разложения гидрокарбонат-ионов и снижение растворимости углекислого газа в воде, а не рост растворимости карбоната и гидрокарбоната магния. По мере повышения температуры наблюдается снижение селективности выщелачивания (отношение концентрации Mg^{2+}/Ca^{2+} уменьшается). С ростом P_{CO_2} концентрация магния растет незначительно; значимый рост в растворе практически прекращается при P_{CO_2} 1,5 ат.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из результатов моделирования, значимый рост концентрации ионов магния в растворе завершается при P_{CO_2} 1,5 ат, а рациональная температура выщелачивания соответствует 298 К (25 °С). При этой температуре сохраняются высокая концентрация и селективность ионов магния в растворе. Усредненные данные по составу исходного магнезита и продуктов его переработки приведены в табл. 1. Для проверки адекватности выводов модели были проведены эксперименты и при других значениях температуры и P_{CO_2} (табл. 2).

В ходе экспериментов в лабораторном реакторе была проведена серия опытов по выщелачиванию с последующим определением содержания ионов кальция и магния комплексонометрическим методом с комплексоном III (Трилон Б) и индикатором эриохромом черным Т и параллельно кондуктометрическим методом за счет установленного в реактор сенсора. В реакторе в ходе эксперимента производили непрерывное перемешивание при частоте вращения мешалки 50 об/мин. Состояние равновесия в реакторе считали установившимся, если три пробы, взятые с интервалом времени 15 мин, давали отклонение объема титранта не более 0,1 мл. Карбонат магния был выделен за счет нагревания раствора до температуры 85 °С. После 1-ч прокаливания при 700 °С были определены гранулометрический состав MgO (рис. 5) и лимонное число (44 с). На рис. 6 показаны результаты экспериментов в сопоставлении с данными по моделированию.

Таким образом, исходя из анализа условий термодинамического равновесия процесса углекислотного выщелачивания, была разработана математическая модель, которая делает воз-

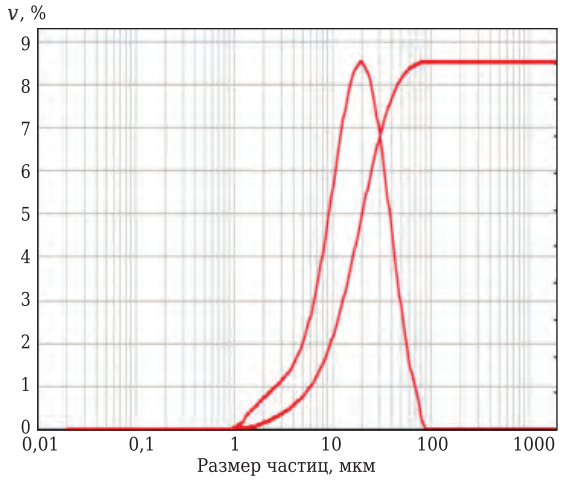


Рис. 5. Гранулометрический состав MgO, полученный карбонатным методом. Дифференциальная (колоколообразная) и интегральная кривые

Таблица 1. **Усредненный состав исходного магнезита и продуктов его переработки, %**

Компонент	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	S	$\Delta m_{прк}$
Исходный магнезит	47,02	0,48	0,93	0,34	1,12	0,11	50,0
Продукт термомеханического обогащения	94,03	0,96	1,87	0,68	2,24	0,22	–
Продукт бикарбонатного выщелачивания	99,23	0,12	0,41	0,19	0,06	–	0,2

Таблица 2. **Результаты экспериментов по получению магнезии высокой чистоты бикарбонатным методом**

Номер эксперимента	t, °С	T, К	P_{CO_2}, ат	Экспериментальные данные		Справочные данные [19]	
				$c_{Ca^{2+}}$	$c_{Mg^{2+}}$	$c_{Ca^{2+}}$	$c_{Mg^{2+}}$
1	25	298	1,0	0,007	0,305	0,0090	0,307
2	25	298	1,5	0,010	0,393	–	0,394
3	25	298	2,0	0,015	0,500	–	0,443
4	35	308	2,0	–	0,244	–	–
5	35	308	1,0	–	0,163	0,0002	0,152

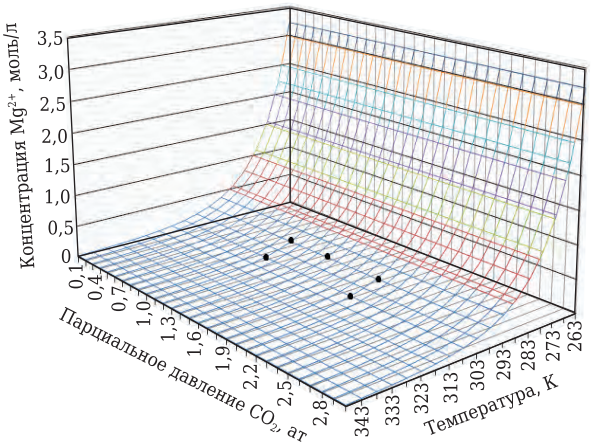


Рис. 6. Сопоставление результатов эксперимента (точки) и моделирования (поверхность)

можным определение параметров для наиболее полного извлечения MgO, имеющегося в сырье. Данные лабораторных исследований на образцах магнезита Саткинского месторождения подтвердили адекватность результатов моделирования.

Библиографический список

1. ***Кащеев, И. Д.*** Производство огнеупоров / *И. Д. Кащеев.* — М. : Металлургия, 1993. — 256 с.

2. ***Кащеев, И. Д.*** Обогащение магнезита : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 апреля 2006 г., Москва) / *И. Д. Кащеев, А. И. Урванцев* // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 11.

3. ***Хорошавин, Л. Б.*** Магнезиальные огнеупоры : справочник / *Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 567 с.

4. Минеральное сырье. Магнезит и брусит : справочник / И. Ф. Романович, П. П. Смолин, Г. З. Хайруллина, А. И. Шевелев ; науч. ред. Н. Н. Ведерников. — М. : Геоинформмарк, 1999. — 33 с.

5. ***Позин, М. Е.*** Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. 1, изд. 3-е / *М. Е. Позин.* — Л. : Химия, 1970. — 792 с.

6. ***Аксельрод, Л. М.*** Многоподовая печь группы Магнезит для термообогащения магнезита : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / *Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин, М. И. Назмиев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. – С. 20, 21. DOI.org/10.17073/1683-4518-2016-3-5-89.

7. ***Аксельрод, Л. М.*** Обогащение магнезита Саткинского месторождения рентгенотрансмиссионным методом : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / *Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин, М. И. Назмиев* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 21, 22. DOI. org/10.17073/1683-4518-2016-3-5-89.

8. **Пат. 2595120 Российская Федерация, МПК С 04 В 2/10, С 04 В 40/00.** Способ термомеханического обогащения магнезита в печах косвенного нагрева / Турчин М. Ю., Лаптев А. П., Ганькин Д. Н., Клочковский С. П., Смирнов А. Н., Сысоев В. И., Абдрахманов Р. Н. ; заявитель и патентообладатель ООО «Группа «Магнезит». — № 2015123504/03 ; заявл. 17.06.15 ; опубл. 20.08.16, Бюл. № 23.

9. Повышение эффективности технологии получения оксида магния из сырья ООО «Группа «Магнезит»: отчет о НИР ; рук. Смирнов А. Н., исполн. : Клочковский С. П., Михайлова Т. В., Абдрахманов Р. Н., Савченко И. А., Сысоев В. И., Понамарева Т. Б. — Сатка, 2015. — 124 с.

10. ***Клочковский, С. П.*** Исследование процесса выщелачивания оксида магния из магнезита Саткинского месторождения с использованием угольной кислоты / *С. П. Клочковский, А. Н. Смирнов, Ю. В. Шабалина* // Теория и технология металлургического производства. — 2010. — № 1. — С. 142–147.

11. ***Fernández, A. I.*** Kinetic study of carbonation of MgO slurries / *A. I. Fernández, J. M. Chimenos, M. Segarra* [et al.] // Hydrometallurgy. — 1999. — № 53. — P. 155–167.

12. ***Красновских, М. П.*** Термическое разложение магнезита и доломита Саткинского месторождения / *М. П. Красновских, А. А. Кетов, Ю. А. Кетов, Я. И. Вайсман* // Вестник Пермского ун-та. Сер. Химия. — 2017. — Т. 7, № 2. — С. 145–151.

13. ***Klochkovskii, S.*** Thermodynamic and kinetic study of leaching magnesia from natural magnesites by carbon dioxide / *S. Klochkovskii, A. Smirnov, U. Shabalina* // Defect and Diffusion Forum. — 2011. — Vols. 309/310. — P. 261–264.

14. ***Клочковский, С. П.*** Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов / *С. П. Клочковский, А. Н. Смирнов, И. А. Савченко* // Вестник Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова. — 2015. — № 1 (49). — С. 26–31.

15. ***Клочковский, С. П.*** Кинетика выщелачивания оксида магния из продуктов обжига высокомагнезиальных сидеритов / *С. П. Клочковский, А. Н. Смирнов, А. П. Лаптев* // Теория и технология металлургического производства : межрег. сб. науч. тр. — 2012. — Вып. 12. — С. 117–120.

16. ***Levenberg, K.*** A method for the solution of certain problems in least squares / *K. Levenberg* // Quart. J. Appl. Math. — 1944. — Vol. 2. — P. 164–168.

17. ***Marquardt, D.*** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters / *D. Marquardt* // SIAM J. Appl. Math. — 1963. — Vol. 11. — P. 431–441.

18. ***Гилл, Ф.*** Практическая оптимизация / *Ф. Гилл, У. Мюррей, М. Райт* ; пер. с англ. — М. : Мир, 1985. — 509 с.

19. ***Коган, В. Б.*** Справочник по растворимости. Т. 3. Кн. 1. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / *В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров.* — Л. : Наука, 1969. — 944 с. ■

Получено 28.02.2019
© М. Ю. Турчин, А. В. Масалимов, А. Н. Смирнов, И. А. Гришин, 2019 г.

Д. т. н. **В. А. Соколов**[1,2] (✉), д. т. н. **М. Д. Гаспарян**[2], д. т. н. **Е. В. Богатырева**[1]

[1] *ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСиС», Москва, Россия*
[2] *ООО «ЦИТ «СПЕЦКЕРОКОМ», г. Подольск Московской обл., Россия*

УДК 553.86:66.046.512].004.12

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛАВЛЕНОГО ЦИРКОНА

Приведены данные о плавлении циркона с добавками стеклообразующих оксидов. Структура синтезированных материалов представлена бадделеитом и стеклофазой, которые определяют эксплуатационные характеристики огнеупора. Коррозионные испытания образцов плавленого циркона в расплавах алюминиевых сплавов показали их нулевую смачиваемость и минимальную коррозию. При обработке плавленого циркона раствором 10 %-ной HF получен материал с содержанием SiO_2 менее 2 %. При карботермическом плавлении циркона в электродуговой печи отмечено трехкратное снижение содержания кремнезема в продукте плавления.

Ключевые слова: *циркон, электродуговая печь ЭДП-600М, плавленолитые огнеупоры, бадделеитокремнеземистые материалы (БКМ), карботермическая плавка.*

Цирконовые концентраты, содержащие до 99 % циркона $ZrSiO_4$, являются широко востребованным сырьем для огнеупорной и керамической промышленности, в том числе для производства цирконовых огнеупоров. Такие огнеупоры, получаемые по керамической технологии и характеризующиеся высокими физико-химическими и коррозионными характеристиками, широко применяются в металлургии и стекловарении.

В Российской Федерации цирконовые огнеупоры не производятся и потребности в них удовлетворяются импортными поставками. Производителями цирконовых огнеупоров являются фирмы SEPR Group, Франция (огнеупоры ZPR, ZS 1300, ZS 835), RHI Group, Австрия (ZETTRAL 65 G), кампания ООО RS-огнеупоры, Китай (RS-ЦК-65), ПАО «Красноармейский динасовый завод», Украина (ЦРС-1), и др. Известно также применение плавленых гранулированных цирконовых материалов марки ER 120, производимых фирмой SEPR Group. Сведения о получении материалов цирконового состава методом плавления и кристаллизации из расплава практически отсутствуют. Главные причины сложности получения плавленого материала из циркона — его повышенная вязкость в расплавленном состоянии из-за высокого содержания кремнезема и отсутствие плавильных установок с энергетическими возможностями, позволяющими осуществить перегрев и слив расплава в литейную форму.

✉
В. А. Соколов
E-mail: sokolov235@yandex.ru

Создание модернизированной электродуговой установки ЭДП-600М [1] позволило приступить к экспериментальным работам по плавлению тугоплавких оксидных материалов, в том числе циркона. Плавление циркона проводили для технологической оценки режима плавления, возможности получения плавленых огнеупоров в виде отливок или гранул, а также для оценки основных свойств плавленых материалов и определения областей их применения. Плавленые продукты получали плавлением австралийского циркона фирмы Western Titanium, Ltd состава, мас. %: ZrO_2 66,5, SiO_2 33,0, Al_2O_3 0,2, TiO_2 0,17. Перед плавкой в печи ЭДП-600М был наплавлен гарнисаж из австралийского циркона. Розжиг печи проводили на наплавленной твердой подине с помощью графитовых пластин, удаляемых из печи после появления первых порций расплава. После расплавления всей загруженной в печь порции шихты (40–45 кг) расплав сливали в литейную форму, составленную из графитовых пластин. Получали также гранулированный материал по технологии диспергирования расплава воздухом при сливе его в металлический контейнер с водой.

Розжиг печи и плавка циркона без добавок (Ц-268, табл. 1) из-за высокой вязкости расплава, вызванной высоким содержанием кремнезема, характеризовались повышенной продолжительностью — до 3 ч. При розжиге с использованием графитовых пластин наблюдали интенсивное выделение из расплава белых ватообразных нитей, связанное с восстановлением кремнезема до SiO. После появления зеркала расплава процесс плавки стабилизировался, и порцию шихты

расплавляли за 40 мин. При сливе расплава в литейные формы получали отливки размерами 145×200×300 мм, которые отжигали в формах в естественных условиях под слоем теплоизолирующей засыпки. Из рабочей зоны отливок вырезали образцы для определения физико-химических и эксплуатационных характеристик материала. Образцы плавленого циркона Ц-268 обладали высокой кажущейся плотностью и низкой открытой пористостью (см. табл. 1).

Результаты рентгенофазового анализа образца Ц-268 на установке ДРОН-3М (Cu K_α-излучение) показали присутствие только одной кристаллической фазы бадделеита — моноклинной модификации ZrO_2 с дифракционными максимумами 0,3164, 0,2844, 0,221 и 0,1817 нм. Это подтверждает также дилатометрическая кривая образца Ц-268 с характерным гистерезисом, указывающим на превращение моноклинной модификации ZrO_2 в тетрагональную (рис. 1). По данным петрографического анализа, в структуре образца Ц-268 бадделеит находится в виде кристаллов округлой формы размерами до 50–100 мкм и скелетных кристаллов длиной до 0,10–0,15 мм, разобщенных стеклофазой, занимающей более 50 % объема образца (рис. 2, *а*). Поскольку кристаллическую часть структуры материала составляет только бадделеит, а кремнезем вместе с примесными оксидами (Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, CaO, MgO) формирует стеклофазу, полученный плавленый огнеупор отнесен к группе бадделеитокремнеземистых материалов (БКМ). Таким образом, все эксплуатационные характеристики этих материалов будут определяться структурными составляющими — бадделеитом и кремнеземистой стеклофазой.

Предварительные плавки показали, что только применение форсированных режимов плавления позволяет при значительном перегреве расплава цирконового состава сливать его в литейную форму, что приводит к значительному перерасходу электроэнергии. Поэтому для повышения технологичности плавки и литья за счет увеличения электропроводности и уменьшения вязкости расплава проведены плавки шихт с добавками кальцинированной соды, борной кислоты и глинозема. Получены огнеупоры с натрийсиликатной (Ц-269, Ц-270)

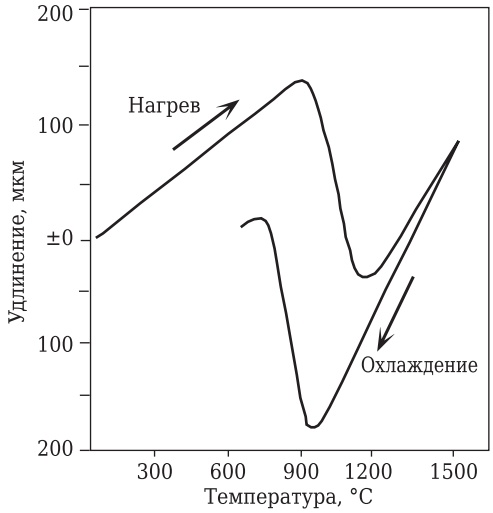


Рис. 1. Дилатометрическая кривая плавленолитого материала Ц-268

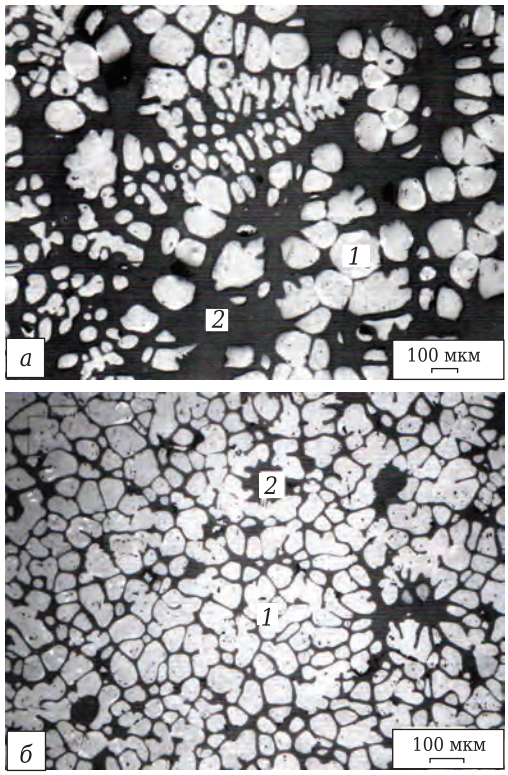


Рис. 2. Микроструктура плавленолитых БКМ: *а* — Ц-268; *б* — Ц-218П; *1* — бадделеит; *2* — стеклофаза

Таблица 1. **Состав и свойства плавленолитых цирконовых материалов**

Материал	Химический состав, %						Кажущаяся плотность, г/см³	Открытая пористость, %	$T_{н.в.с}$*2, °С
	ZrO_2	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	B_2O_3	Me_xO_y*1			
Ц-268	66,65	32,54	0,20	–	–	0,61	4,05	1,2	1500
Ц-269	66,14	32,00	0,15	1,43	–	0,28	3,96	1,0	1500
Ц-270	65,50	30,86	0,15	2,75	–	0,74	3,94	1,1	1320
Ц-271	65,50	31,20	1,02	0,51	1,37	0,40	3,92	0,9	1480
Ц-273	64,00	29,50	1,77	0,84	3,55	0,34	3,79	0,9	1315
Ц-218П	85,90	10,90	2,34	–	–	0,86	4,32	1,3	–

*1 Примеси (TiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO и др.).
*2 Температура начала выделения стеклофазы.

и алюмоборосиликатной стеклофазой (Ц-271, Ц-273). Предполагалось, что алюмоборосиликатная стеклофаза с повышенной термостойкостью будет способствовать отжигу отливок. Опытные плавки показали, что отливки огнеупоров с измененным составом стеклофазы после отжига в естественных условиях не имели трещин и сколов и характеризовались плотной структурой и низкой открытой пористостью (см. табл. 1). Результаты рентгенофазового анализа БКМ с измененной стеклофазой подтвердили, что аналогично материалу Ц-268 их структура является двухфазной и состоит из моноклинной модификации ZrO_2 и стеклофазы. По данным петрографического анализа, все синтезированные образцы имели характерную структуру образца Ц-268 с тенденцией увеличения количества стеклофазы по мере повышения содержания оксидов ($Na_2O + B_2O_3$) в их составе.

Предварительные испытания эксплуатационных свойств полученных материалов показали их зависимость от характеристики стеклофазы. Так, $T_{н.в.с}$ (см. табл. 1) при нагревании снижается от 1500 °С (образец Ц-269 с 1,43 % Na_2O) до 1320 °С (образец Ц-270 с 2,75 % Na_2O). К основным показателям эксплуатационных характеристик огнеупоров относятся коррозионная стойкость, термостойкость и минимальное загрязнение продуктами разрушения огнеупоров контактного с ними расплава. Результаты коррозионных испытаний в расплавах бесщелочного боросиликатного стекла Е (состав, мас. %: SiO_2 54,0, B_2O_3 9,0, Al_2O_3 15,0, CaO 17,0, MgO 5,0), электровакуумного стекла С52-1 (состав, мас. %: SiO_2 68,09, B_2O_3 18,9, Al_2O_3 3,55, Na_2O 4,5, K_2O 4,5), алюминиевого литейного сплава АК12М2 (состав, мас. %: Al 85, Si 12, Cu 2), алюминиевого деформируемого сплава Д16 (состав, мас. %: Al 93, Cu 4,5, Mg 1,5, Mn 0,5), проведенных в статических условиях, приведены в табл. 2.

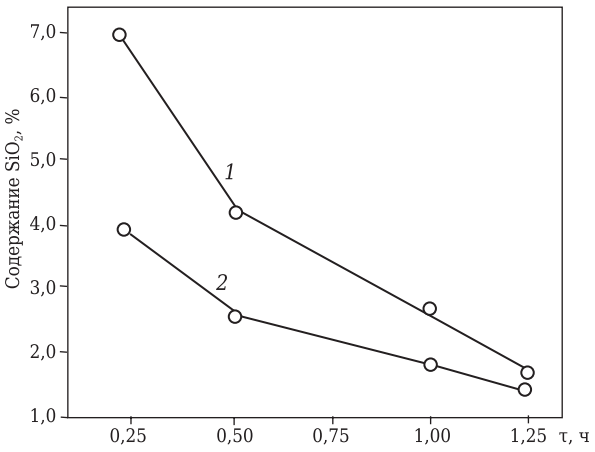


Рис. 3. Зависимость содержания SiO_2 в материале Ц-270 от продолжительности τ обработки раствором 10 %-ной HF при температурах 20 (*1*) и 50 °С (*2*)

Анализируя свойства полученных материалов, следует отметить, что при контакте с агрессивными минеральными расплавами (стекло С52-1 и Е) их коррозия является значительной и препятствует использованию в производстве боросиликатных стекол. Однако высокий показатель $T_{н.в.с}$ огнеупоров Ц-268 и Ц-269 свидетельствует о тугоплавкости их стеклофазы и вероятной возможности их использования в производстве качественных стекол. Испытания образцов плавленого материала Ц-269 в расплавах алюминиевых сплавов показали, что они характеризуются нулевой смачиваемостью и минимальной коррозией. Очевидно, что такие БКМ (Ц-268, Ц-269) могут быть использованы в футеровке плавильных и рафинировочных агрегатов алюминиевого производства.

Наряду с получением плавленых огнеупорных материалов исследовали также возможные варианты использования продуктов плавления циркона для получения сырьевых материалов с высоким содержанием диоксида циркония [2]. При этом основной задачей исследования являлось максимальное снижение содержания кремнезема в плавленых продуктах относительно его содержания (31–32 %) в исходном цирконе. Первым вариантом являлась гидрометаллургическая обработка продуктов плавления циркона с целью их обескремнивания. Так, при обработке измельченного материала Ц-270 растворами 10 %-ной HF при 50 °С в течение 1,25 ч содержание SiO_2 в плавленом продукте составляло 1,5 % (рис. 3). Показано также, что при выщелачивании измельченного гранулированного материала достигается большая степень обескремнивания.

Вторым вариантом обескремнивания циркона являлась его карботермическая плавка с углеродистым восстановителем. Так, плавкой цирконового концентрата с углеродистым восстановителем получен материал Ц-218П с со-

Таблица 2. **Коррозионная стойкость плавленолитых цирконовых материалов**

Условия испытаний			Скорость коррозии, мм/сут
расплав	температура, °С	продолжительность, ч	
Огнеупор Ц-268			
Стекло Е	1450	12	0,9
Стекло С52-1	1450	24	0,8
Сплав АК12М2	800	12	0,1
Огнеупор Ц-269			
Сплав Д16	750	12	0,1

держанием SiO_2 10,9 %, т. е. достигнуто почти трехкратное снижение содержания кремнезема. Структурно материал Ц-218П представлен крупными кристаллами бадделеита, который присутствует в виде скелетных кристаллов и зерен овальной и округлой формы размерами до 0,1 мм со средним размером 0,05–0,06 мм (см. рис. 2, *б*). Хотя такие материалы могут быть использованы в производстве плавленолитых бадделеито-корундовых огнеупоров, широкое применение диоксида циркония (спеченные огнеупоры, керамика, абразивы, производство стекла, ферросплавов) требует снижения содержания кремнезема до 1–2 %. Это может быть достигнуто комплексом пирометаллургических процессов (карботермическая плавка) и дополнительным выщелачиванием плавленых продуктов фторидными растворами. Учитывая пилотный характер карботермических плавок, последующая корректировка технологии должна осуществляться в части повышения эффективности восстановителя, компактирования шихты и др.

Библиографический список

1. ***Гаспарян, М. Д.*** Опытно-промышленная установка ЭДП-600М для плавки тугоплавких оксидных материалов / *М. Д. Гаспарян, В. А. Соколов* // Энергосберегающие технологии в промышленности. Печные агрегаты. Экология : сб. науч. тр. Междунар. конф. (15–20 октября 2012 г.). — М. : Изд-во ООО «ИТЕП», НИТУ МИСИС». — 2012. — С. 117, 118.

2. ***Соколов, В. А.*** Разработка экологически безопасного получения диоксида циркония из цирконового концентрата / *В. А. Соколов, С. В. Махов, Е. В. Богатырева* // Мат-лы междунар. науч.-практ. конф. «Интенсификация гидрометаллургических процессов переработки природного и техногенного сырья. Технологии и оборудование». Санкт-Петербург, 28 мая – 1 июня 2018 г. — С. 302–304. ■

Получено 25.03.19
© В. А. Соколов, М. Д. Гаспарян, Е. В. Богатырева, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Д. ф.-м. н. **А. М. Столин**[1] (✉), к. т. н. **П. М. Бажин**[1], **А. С. Константинов**[1], **П. А. Столин**[1], **А. Д. Прокопец**[1,2], к. т. н. **И. Д. Ковалев**1

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

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

УДК 666.3:546.271]:666.762.091

МЕТОД СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ПЛИТ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Методом свободного СВС-сжатия при использовании прессового оборудования усилием до 120 кН получены крупногабаритные плиты размерами 120×80×8 и 80×40×8 мм из материала на основе моноборида титана. Исследованы особенности строения полученных материалов, их физико-механические характеристики, проведен отжиг образцов в окислительной среде в течение 10 ч при 1100 °С.

Ключевые слова: *СВС-сжатие, моноборид титана, керамический материал, высокотемпературное деформирование.*

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее важных проблем в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является прямое получение в одну технологическую стадию и в одной установке изделий заданных формы, размеров, состава, структуры и в конечном счете с заданными эксплуатационными свойствами из порошков тугоплавких неорганических соединений. В 1975 г. были начаты исследования, связанные с разработкой метода, сочетающего СВС с прессованием продуктов горения [1, 2]. Этот метод получил широкое распространение как у нас в стране, так и за рубежом. Естественные преимущества СВС, вытекающие из природы этого процесса, становятся наиболее очевидны при получении крупногабаритных изделий размерами более 100 мм [1]. Изготавливать такие изделия методом свободного спекания затруднительно, а методом горячего прессования в электрически нагреваемых графитовых пресс-формах дорого и трудоемко.

Поскольку порошки тугоплавких соединений — материалы хрупкие и труднодеформируемые [4], то поначалу казалось, что реализовать метод СВС-прессования крупногабаритных изделий можно лишь на мощных прессах с использованием специальной пресс-оснастки. Ранее для получения крупногабаритных изделий (>100 мм) методом СВС-прессования использовали специализированный гидравлический пресс усилием 2000 т, который был изготовлен на Новокраматорском машиностроительном заводе в одном экземпляре. Обычно при СВС-прессовании используют специальные пресс-формы, которые должны выдерживать достаточно высокие давления (~1000 МПа) и тепловые нагрузки (~2000 К). Геометрические размеры пресс-формы должны соответствовать габаритным размерам прессуемой заготовки. Сложность использования такого специализированного и вспомогательного оборудования явилась препятствием для широкого распространения метода СВС-прессования в технологической практике получения крупногабаритных изделий.

Начиная с 1984 г. в специально созданной в ИСМАН лаборатории пластического деформирования материалов проводили фундаментальные и прикладные исследования, направленные на разработку новых методов получения изделий, сочетающих процессы горения с использованием тепла этой реакции и высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения. В настоящее время эти методы эффективно используют для получения изделий из новых многофункциональных материалов: композиционных керамических с наноразмерными элементами структуры, на основе МАХ-

✉
А. М. Столин
E-mail: amstolin@ism.ac.ru

фазы состава титан – алюминий – углерод, на основе интерметаллидов, боридов и диборидов титана [5]. Разработаны СВС-электроды для электроискрового легирования и электродуговой наплавки, инертные аноды для электролиза алюминия, крупногабаритные плиты и пластины и т. д. Результаты этих исследований имеют общепризнанный отечественный приоритет.

Идея сочетания процессов горения и сдвигового высокотемпературного деформирования реализуется в методе свободного СВС-сжатия. Сущность этого метода заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного невысокого давления (10–50 МПа) без использования специальных пресс-форм [6]. Это является важным преимуществом метода свободного СВС-сжатия при получении крупногабаритных плит. В настоящей работе приведены результаты исследования процесса свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных компактных плит размерами более 100 мм из порошков тугоплавких неорганических соединений на основе диборида титана. С этой целью использовали гидравлический пресс усилием 120 кН, что в 166 раз меньше усилия пресса усилием 20 МН, используемого ранее для СВС-прессования крупногабаритных изделий. Проведены материаловедческие исследования полученных пластин, изучены их физико-механические свойства, а также показано, что полученный материал обладает термостабильностью до 1100 °С.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ

В качестве объекта исследования были выбраны материалы на основе боридов титана, которые широко используются в авиационной, автомобильной, металлургической промышленности, медицине и в других областях [7, 8]. Исходные порошки из 89 мас. % титана (98 мас. %, 280 мкм) и 11 мас. % аморфного черного бора (99,5 мас. %, 10 мкм) брали в соотношении для образования соединения TiB – 40 мас. % Ti и перемешивали в шаровых мельницах. Полученную шихту сушили, помещали в пресс-форму и формовали для получения заготовки относительной плотностью 0,43–0,45. После инициирования горения в режиме СВС и заданного времени выдержки осуществляли сжатие материала плунжером пресса усилием 120 кН. При этом подвижные плиты перемещались по направляющим в поперечном направлении, что позволило реализовать условия высокотемпературного сдвигового пластического деформирования продуктов горения при свободном СВС-сжатии. После сжатия и заданного времени выдержки под давлением образец помещали в печь на 2 ч с последующим охлаждением в ней при 300–900 °С для снятия термоупругих напряжений. Для выполнения материаловедческих исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для успешной реализации метода свободного СВС-сжатия есть все предпосылки: температура горения выбранного состава 1950–2000 °С, скорость распространения фронта волны реакции 11–11,5 мм/с. При этих условиях синтезируемый материал размягчается, и ему при приложении внешнего давления (необязательно сверхвысокого) можно придать необходимые форму и размеры. Синтез выбранных систем проходил по прямой реакции взаимодействия титана с бором, в результате чего образовывался моноборид титана. Свободный титан (40 мас. %) выступал в качестве матрицы и способствовал улучшению пластических свойств синтезированного материала при его высокотемпературном деформировании.

В результате отработки технологических режимов метода свободного СВС-сжатия были получены компактные пластины размерами 120×80×8 и 80×40×8 мм (рис. 1). В пластинах наблюдалась повышенная пористость в зонах соприкосновения синтезированного материала с плунжером пресса (рис. 2, *а*) и основанием пресс-формы (400–500 мкм) за счет более быстрого охлаждения материала и потери его пластических свойств. Эта дефектная часть впоследствии удалялась механическими способами, что также характерно для СВС-прессования [2]. Микроструктура материала (рис. 2, *б*) представлена в виде характерных вискеров моноборида титана длиной от 1–2 до 20–30 мкм и толщиной до 2 мкм. Основную долю в объеме материала занимают вискеры TiB размерами 1–3 мкм, которые по мере приближения к центру пластины укрупняются за счет менее выраженного теплоотвода. По данным рентгенофазового анализа (РФА), за счет высокой химической активности титана и проведения экспериментов на воздухе образовывался твердый раствор азота в титане $TiN_{0,3}$; возможно также присутствие малых сле-

Рис. 1. Пластины, полученные методом свободного СВС-сжатия

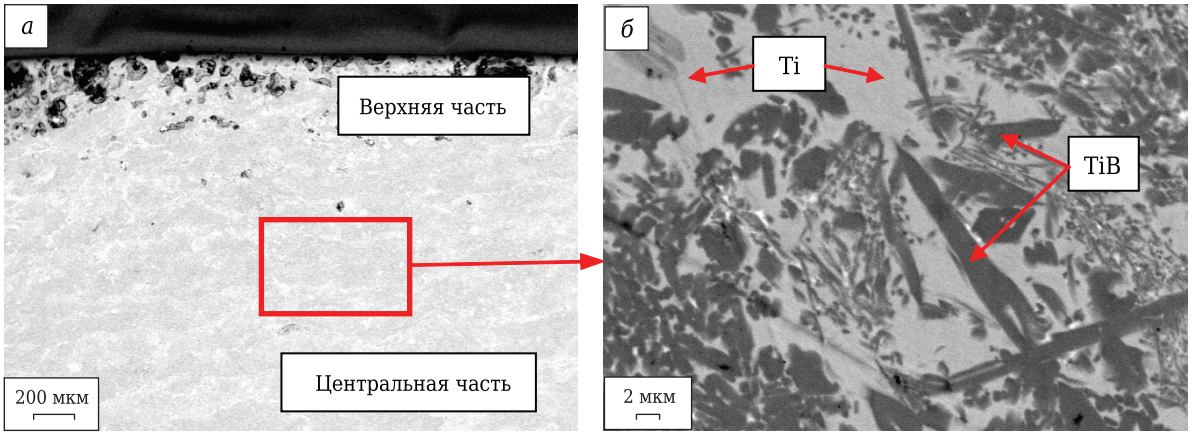


Рис. 2. Макро- (*а*) и микроструктура (*б*) керамических плит

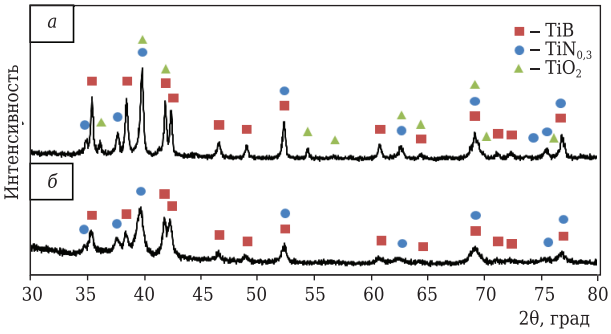


Рис. 3. Рентгенограмма образцов, полученных методом свободного СВС-сжатия: *а* — до отжига; *б* — после отжига при 1100 °С

дов твердого раствора кислорода в титане Ti_3O (рис. 3, *б*). Этот твердый раствор служит матрицей в композиционном материале и способствует увеличению его пластичности при высокотемпературном деформировании. Моноборид титана имеет характерную орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами, Å: a = 6,12, b = 3,06, c = 4,56. По результатам РФА выявлена текстурированность синтезированного материала за счет сдвигового деформирования при сжатии. Следует отметить, что в отличие от материалов на основе TiB – 30 мас. % Ti, полученных методом СВС-экструзии [11], вискеры TiB ориентируются вдоль направления сдвигового деформирования и их размер несколько меньше. Методом гидростатического взвешивания установлено, что полученные образцы имели плотность 4,6–4,7 г/см^3 (теоретическая плотность образцов исследуемого состава 4,9 г/см^3), при этом их пористость составила 4–6 %.

Как показали эксперименты по высокотемпературному отжигу при 1100 °С в окислительной атмосфере в течение 10 ч, микроструктура и размеры вискеров TiB не изменились, не изменились также микротвердость образца, которая составила 1000–1200 кг/мм^2, и параметры кристаллической решетки. На поверхности образцов после окисления обнаружен дополнительно рутил (TiO_2). Таким образом, данные подтверждают термостабильность полученного материала до 1100 °С. При этом толщина окисленного слоя составляет 150–200 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что для получения крупногабаритных изделий не требуется использование высоких усилий прессового оборудования (до 20 МН), характерных для порошковой металлургии. Методом свободного СВС-сжатия при использовании прессового оборудования усилием до 120 кН получены крупногабаритные плиты размерами 120×80×8 и 80×40×8 мм из материала на основе моноборида титана. Плотность плит 4,6–4,7 г/см^3, пористость 4–6 %.

Изучена микроструктура материала, которая представлена в виде характерных вискеров моноборида титана длиной от 1–3 до 20–30 мкм и толщиной менее 2 мкм. По мере приближения к центру пластины вискеры несколько укрупняются за счет менее выраженного теплоотвода. Установлено, что полученные материалы обладают термостабильностью до 1100 °С в окислительной атмосфере.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10254).

Библиографический список

1. ***Амосов, А. П.*** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / *А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов* ; под науч. ред. В. Н. Анциферова. — М. : Машиностроение, 2007. — 567 с.

2. ***Кванин, В. Л.*** Получение крупногабаритных твердосплавных изделий — одно из технологических направлений, использующих процесс СВС / *В. Л. Кванин, Н. Т. Балихина* // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 2006. — № 5. — С. 50–61.

3. ***Воронин, Г. М.*** Тугоплавкие сплавы в изделиях авиационной и космической техники. Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков : науч.-техн. сб. / *Г. М. Воронин, С. Т. Кишкин, И. О. Панасюк* [и др.]. — М. : ВИАМ, 1994. — С. 264–273.

4. ***Андриевский, Р. А.*** Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты / *Р. А. Андриевский* // Успехи физических наук. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 296–310.

5. ***Столин, А. М.*** Получение изделий многофункционального назначения из композитных и керамических материалов в режиме горения и высокотемпературного деформирования (СВС-экструзия) / *А. М. Столин, П. М. Бажин* // Теоретические основы химической технологии. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 603–615.

6. ***Stolin, A. M.*** Hot forging of MAX compounds SHS-produced in the Ti – Al – C system / *A. M. Stolin, D. Vrel, S. N Galyshev* [et al.] // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2009. — Vol. 18, № 3. — P. 194–199.

7. ***Chandran, K. S. R.*** TiB_w-reinforced Ti composites: processing, properties, application prospects and research needs / *K. S. R. Chandran, K. B. Panda, S. S. Sahay* // J. Miner. Met. Mater. Soc. — 2004. — Vol. 56. — P. 42–48.

8. ***Liu, B.*** Preparation and mechanical properties of particulate-reinforced powder metallurgy titanium matrix composites / *B. Liu, Y. Liu, X. Y. He* [et al.] // Met. Mater. Trans. A. — 2007. — Vol. 38. — P. 2825–2831. ■

Получено 30.01.19
© А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов, П. А. Столин, А. Д. Прокопец, И. Д. Ковалев, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К. х. н. **П. В. Истомин**, к. х. н. **Е. И. Истомина** (✉), к. т. н. **А. В. Надуткин**, к. г.-м. н. **В. Э. Грасс**

ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН», г. Сыктывкар, Россия

УДК 666.3:[546.261+546.82]:66.091

ПОЛУЧЕНИЕ МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2

Для получения мультиканальной керамики на основе Ti_3SiC_2 предложено использовать реакционные композиции, составленные из регулярно уложенных титановых стержней и карбидкремниевой керамической массы, заполняющей пространство между титановыми стержнями. Изучен физико-химический механизм формирования мультиканальной структуры получаемого керамического материала. Ключевой стадией процесса является реакция при 1360–1370 °С, в результате которой происходят интенсивное плавление титановых компонентов и последующая инфильтрация карбидкремниевой керамической массы образующимся расплавом. На месте исходных титановых элементов образуются полые каналы.

Ключевые слова: *мультиканальная керамика, Ti_3SiC_2, MAX-фаза, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).*

ВВЕДЕНИЕ

Химическое соединение Ti_3SiC_2 относится к классу сложных карбидов и нитридов переходных металлов со слоистой кристаллической структурой, получивших широкую известность под общим названием MAX-фазы. Зерна MAX-фаз имеют наноламинатное строение и способны проявлять такие виды деформации, как расслоение, изгиб, коробление, которые локализуют механические микроповреждения и препятствуют макроскопическому разрушению материала. Поэтому материалы на основе MAX-фаз имеют высокую трещиностойкость, хорошую механическую обрабатываемость и нечувствительны к термоудару, что нехарактерно для керамики и делает их близкими по свойствам к металлам. Подобно металлам, MAX-фазы имеют также хорошую механическую обрабатываемость. Из всех соединений семейства MAX-фаз Ti_3SiC_2 является наиболее изученным. Рост интереса к этому соединению начался после исследований Мишеля Барсума [1], впервые обратившего внимание на уникальные свойства этого соединения и перспективы его использования в технической сфере. С тех пор накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, касающийся синтеза, структуры и свойств Ti_3SiC_2 [2–4].

✉
И. Е. Истомина
E-mail: istomina-ei@yandex.ru

Керамические материалы на основе Ti_3SiC_2 способны длительно работать в условиях комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Перспективным является использование таких материалов в технических системах, предполагающих работу с горячими газовыми и жидкими средами. В частности, они могут быть востребованы в качестве материала для химических микрореакторов [5, 6], компактных высокотемпературных теплообменников [7–11], систем фильтрации топочных газов [12, 13] и расплавов металлов [14]. Для этих целей материал должен иметь мультиканальную структуру, т. е. включать регулярную систему протяженных изолированных полых каналов, обеспечивающих направленное течение газов и жидких сред. Формирование регулярной системы протяженных изолированных полых каналов малого диаметра в керамических материалах является технически сложной задачей. Известны несколько подходов к ее решению, включая методы механической микрообработки [5], экструзии [15–17], химического травления [18], а также аддитивные технологии [19–21]. Каждый из этих подходов имеет ограничения, что препятствует их широкому практическому использованию. Это стимулирует поиск новых, более эффективных решений.

Цель настоящей работы — разработка метода синтеза мультиканального керамического материала на основе Ti_3SiC_2 с использованием реакционных композиций, составленных из протяженных титановых элементов в форме стержней, уложенных регулярным образом, и керамической

массы на основе SiC с добавкой углерода, заполняющей пространство между титановыми элементами. Задачи исследования включали изучение процессов формирования мультиканальной структуры материала.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве титановых элементов использовали круглые стержни титана марки ВТ1-0 диаметром 0,8 и 1,0 мм. В качестве керамической массы использовался шликер на основе частиц SiC (6*H*-политип, SiC < 99 %, дисперсность 15 мкм, массовая доля 95 %) и углерода (печная сажа марки П-703, массовая доля 5 %), а также водного раствора поливинилового спирта, обеспечивающего дообжиговую прочность заготовки. Формирование заготовок включало следующие операции: послойную укладку титановых элементов; заливку шликера; вибрационную обработку; сушку при 70 °С до затвердевания шликера. Дообжиговые заготовки представляли собой реакционные композиции из титановых стержней, уложенных в несколько рядов с шагом 1,75 мм с ошибкой позиционирования не более 0,5 мм, и карбидкремниевой керамической массы, заполняющей пространство между титановыми стержнями (рис. 1).

Заготовки термообрабатывали в вакуумной электропечи. Режим термообработки предполагал нагрев со скоростью 3000 °С/ч, изотермическую выдержку в течение 10 мин при 1450 °С и охлаждение. За ходом реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) наблюдали через смотровое окно для пирометрического контроля температуры. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Cu K_α-излучение), микроструктуру и локальный элементный состав исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 SBU, оборудованном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-act (Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термообработке всех образцов наблюдалась реакция СВС. Аналогично процессу, описанному ранее для слоевых композиций [22], инициирование реакции СВС в интервале 1360–1370 °С приводило к моментальному саморазогреванию материала до существенно более высокой температуры. В результате обжига полученные керамические образцы приобретали характерную мультиканальную структуру, в которой форма и размер каналов соответствовали геометрическим параметрам титановых элементов исходной композиции. Синтезированные образцы показаны на рис. 2.

По данным РФА, основными компонентами материала являлись Ti_3SiC_2 и SiC, количество которых составляло 55 и 40 об. % соответственно. Помимо этих фаз в состав материала входила фаза $TiSi_2$, количество которой не превышало 5 об. %. Рентгенограмма полученного материала показана на рис. 3. Микроструктура межканальных стенок, локальный элементный состав и атомное отношение Si/Ti, по данным ЭДС-анализа, представлены на рис. 4. Результаты ЭДС-анализа хорошо согласованы с данными РФА, подтверждая наличие двух фаз Ti_3SiC_2 и SiC. Таким образом, установлено, что материал межканальных стенок представлял собой композит, образованный керамической матрицей на основе Ti_3SiC_2, армированной частицами SiC. Согласно представленным результатам синтез полученного керамического композита может быть выражен следующей суммарной реакцией:

$$(3 + x)\cdot Ti + (1 + 2x + y)\cdot SiC + (1 - 2x)\cdot C = Ti_3SiC_2 + x\cdot TiSi_2 + y\cdot SiC,$$

где параметр y позволяет варьировать содержание дисперсной фазы в композите, а параметр

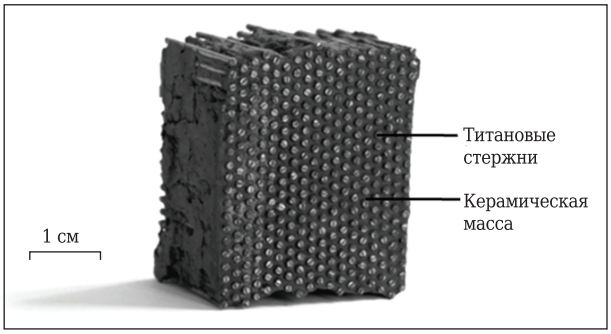


Рис. 1. Исходная заготовка

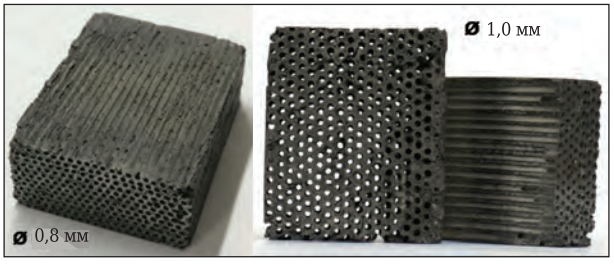


Рис. 2. Образцы мультиканальной керамики

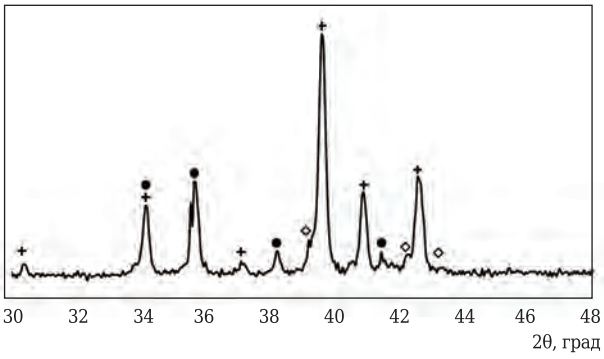
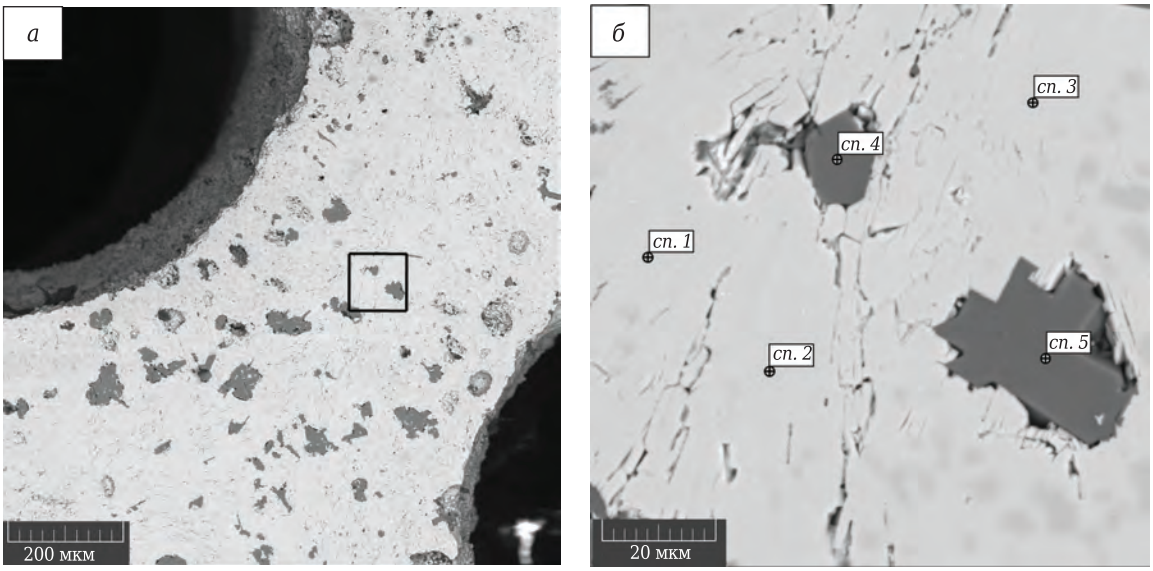


Рис. 3. Типичная рентгенограмма полученного материала (образец с диаметром каналов 1,00 мм): + — Ti_3SiC_2; ● — SiC; ◇ — $TiSi_2$



Точка (см. рис. 4,*б*)	Элементный состав, ат. %			Атомное отношение Si/Ti
	C	Si	Ti	
сп. 1	39,8	13,0	47,2	0,27
сп. 2	40,2	14,4	45,4	0,32
сп. 3	40,8	14,1	45,1	0,32
сп. 4	54,4	45,4	0,2	–
сп. 5	55,1	44,8	0,1	–

Рис. 4. Поперечный разрез образца мультиканальной керамики на основе Ti_3SiC_2 в режиме отраженных электронов (*а, б*) и локальный элементный состав по данным ЭДС-анализа

х регулирует содержание нежелательной фазы $TiSi_2$.

Анализ экспериментальных данных позволил установить, что механизм фазообразования и формирования микроструктуры керамического тела в целом совпадает с изученным ранее механизмом для порошковых смесей и слоевых композиций системы Ti–SiC–C [22, 23]. Однако имеется ряд важных различий, обусловленных морфологическими особенностями используемых титановых реагентов. Последовательность процессов фазо- и структурообразования схематично показана на рис. 5 и включает следующие стадии:

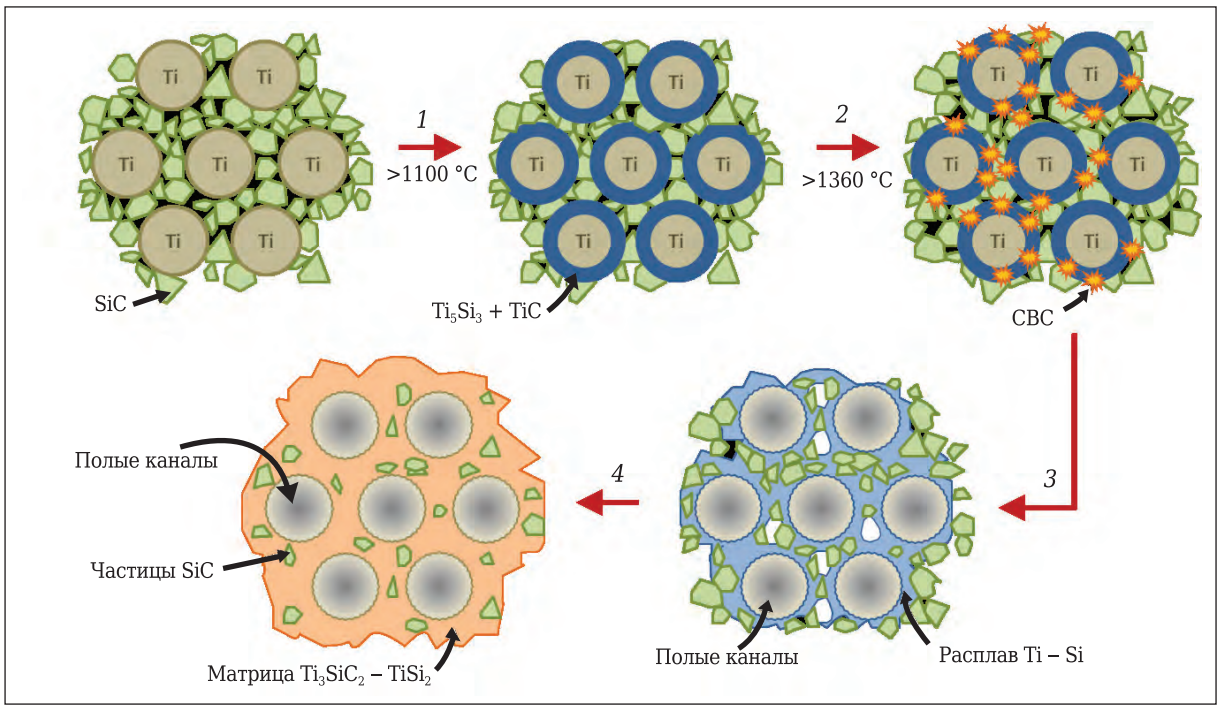


Рис. 5. Последовательность процессов фазо- и структурообразования

– ***стадия 1.*** Выше 1100 °С происходит первичное взаимодействие исходных реагентов, которое приводит к формированию слоя продуктов TiC и Ti_5Si_3, согласно уравнению реакции $8Ti + 3SiC = 3TiC + Ti_5Si_3$;

– ***стадия 2.*** При 1330 °С в зонах контакта металлического титана и Ti_5Si_3 происходит образование эвтектического расплава, что приводит к резкому ускорению химических реакций за счет более интенсивного тепло- и массопереноса. В результате процесс переключается в режим СВС; происходит интенсивное плавление титана;

– ***стадия 3.*** За счет смачивания титановый расплав растекается в области, заполненные частицами SiC; происходит инфильтрация карбидкремниевой керамической массы расплавом. В зоне исходных титановых элементов образуются полые каналы, форма которых полностью повторяет форму титановых элементов;

– ***стадия 4.*** Расплав по мере инфильтрации керамической массы насыщается кремнием и углеродом за счет растворения углеродсодержащих фаз (SiC, TiC и C). В результате кристаллизации из расплава сначала Ti_3SiC_2, а затем $TiSi_2$ формируется керамический материал, состоящий из двухфазной матрицы Ti_3SiC_2–$TiSi_2$ и армирующих частиц SiC, равномерно распределенных в матрице. Этот композит образует стенки каналов. При отсутствии внешнего давления материал сохраняет характерную мультиканальную структуру до окончания синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована принципиальная возможность получения мультиканального керамического композиционного материала с матрицей на основе Ti_3SiC_2. Изучен физико-химический механизм его формирования.

Предложенный способ предполагает использование реакционных композиций, составленных из регулярно уложенных титановых стержней и карбидкремниевой керамической массы, заполняющей пространство между титановыми стержнями. Подход успешно реализован при получении образцов размерами 48×48×24 мм с диаметром каналов 0,8 и 1,0 мм. Представленные результаты открывают перспективы развития новой эффективной технологии получения керамических материалов с мультиканальной структурой.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-01460) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми научного центра УрО РАН.

Библиографический список

1. ***Barsoum, M. W.*** Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti_3SiC_2 / *M. W. Barsoum, T. El-Raghy* // J. Am. Ceram. Soc. — 1996. — Vol. 79, № 7. — P. 1953–1956.

2. ***Barsoum, M. W.*** The $M_{n+1}AX_n$ phases: a new class of solids ; thermodynamically stable nanolaminates / *M. W Barsoum* // Prog. Solid St. Chem. — 2000. — Vol. 28. — P. 201–281.

3. ***Zhang, H. B.*** Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 : a review / *H. B. Zhang, Y. W. Bao, Y. C. Zhou* // J. Mater. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 25, № 1. — P. 1–38.

4. ***Sun, Z. M.*** Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds / *Z. M. Sun* // Int. Mater. Rev. — 2011. — Vol. 56, № 3. — P. 143–166.

5. ***Kee, R. J.*** The design, fabrication, and evaluation of a ceramic counter-flow microchannel heat exchanger / *R. J. Kee, B. B. Almand, J. M. Blasi* [et al.] // Appl. Therm. Eng. — 2011. — Vol. 31, № 11/12. — P. 2004–2012.

6. ***Takeda, T.*** Feasibility study on the applicability of a diffusion-welded compact intermediate heat exchanger to next-generation high temperature gas-cooled reactor / *T. Takeda, K. Kunitomi, T. Horie, K. Iwata* // Nucl. Eng. Des. — 1997. — Vol. 168, № 1–3. — P. 11–21.

7. ***Min, J. K.*** High temperature heat exchanger studies for applications to gas turbines / *J. K. Min, J. H. Jeong, M. Y. Ha, K. S. Kim* // Heat Mass. Transfer. — 2009. — Vol. 46, № 2. — P. 175–186.

8. ***Aquaro, D.*** High temperature heat exchangers for power plants: Performance of advanced metallic recuperators / *D. Aquaro, M. Pieve* // Appl. Therm. Eng. — 2007. — Vol. 27, № 2/3. — P. 389–400.

9. ***Lee, S.*** Investigation of flow boiling in large microchannel heat exchangers in a refrigeration loop for space applications / *S. Lee, I. Mudawar* // Int. J. Heat Mass Trans. — 2016. — Vol. 97. — P. 110–129.

10. ***Besarati, S. M.*** Development of a solar receiver based on compact heat exchanger technology for supercritical carbon dioxide power cycles / *S. M. Besarati, D. Yogi Goswami, E. K. Stefanakos* // J. Sol. Energy Eng. — 2015. — Vol. 137, № 3. — P. 1–8.

11. ***Li, Q.*** Compact heat exchangers: A review and future applications for a new generation of high temperature solar receivers / *Q. Li, G. Flamant, X. Yuan, P. Neveu, L. Luo* // Renew. Sustain. Energy Rev. — 2011. — Vol. 15, № 9. — P. 4855–4875.

12. ***Zhong, Z.*** Removal of organic aerosols from furnace flue gas by ceramic filters / *Z. Zhong, W. Xing, X. Li, F. Zhang* // Ind. Eng. Chem. Res. — 2013. — Vol. 52, № 15. — P. 5455–5461.

13. ***Dou, B.*** Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: a review / *B. Dou, C. Wang, H. Chen* [et al.] // Chem. Eng. Res. Des. — 2012. — Vol. 90, № 11. — P. 1901–1917.

14. ***Taslicukur, Z.*** Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene / *Z. Taslicukur, C. Balaban, N. Kuskonmaz* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 27, № 2/3. — P. 637–640.

15. ***Fang, X.*** A cost-efficient fabrication strategy for conductive Ti_2AlC honeycomb monolith using elemental

powders / *X. Fang, X. Wang, H. Zhang* [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2015. — Vol. 17, № 9. — P. 1344–1350.

16. ***Fend, T.*** Experimental investigation of compact silicon carbide heat exchangers for high temperatures / *T. Fend, W. Volker, R. Miebach* [et al.] // Int. J. Heat Mass Trans. — 2011. — Vol. 54, № 19/20. — P. 4175–4181.

17. ***Bower, C.*** Heat transfer in water-cooled silicon carbide milli-channel heat sinks for high power electronic applications / *C. Bower, A. Ortega, P. Skandakumaran* [et al.] // J. Heat Trans. — 2005. — Vol. 127, № 1. — P. 59–65.

18. ***Nika, P.*** An integrated pulse tube refrigeration device with micro exchangers: design and experiments / *P. Nika, Y. Bailly, J. C. Jeannot, M. De Labachelerie* // Int. J. Therm. Sci. — 2003. — Vol. 42, № 11. — P. 1029–1045.

19. ***Cai, K.*** Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting / *K. Cai, B. Roman-Manso, J. E. Smay* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 95, № 8. — P. 2660–2666.

20. ***Alm, B.*** Testing and simulation of ceramic micro heat exchangers / *B. Alm, U. Imke, R. Knitter* [et al.] // Chem. Eng. J. — 2008. — Vol. 135S. — P. S179–S184.

21. ***Liu, H.-C.*** Rapid prototyping methods of silicon carbide micro heat exchangers / *H.-C. Liu, H. Tsuru, A. G. Cooper, F. B. Prinz* // Proc. Inst. Mech. Eng., Part B: J. Eng. Manufact. — 2005. — Vol. 219. — P. 525–538.

22. ***Istomin, P. V.*** Fabrication of Ti_3SiC_2-based ceramic matrix composites by a powder-free SHS technique / *P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass* // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39. — P. 3663–3667.

23. ***Istomin, P. V.*** Effect of heating schedule on fabrication of Ti_3SiC_2-based composites from Ti–SiC powder mixture / *P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V. E. Grass* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2012. — Vol. 9. — P. 991–997.

Получено 29.12.18

© П. В. Истомин, Е. И. Истомина, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

62nd International Colloqium on Refractories 2019

62-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2019

25–26 сентября 2019 г. **г. Аахен, Германия**

Темы

EUROPEAN CENTRE ECREF FOR REFRACTORIES

- ► 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

К. т. н. **М. А. Марков**[1] (✉), к. т. н. **Б. В. Фармаковский**[1], к. х. н. **А. В. Красиков**[1], **А. Д. Быкова**[1], д. т. н. **С. Н. Перевислов**[2], **А. Н. Беляков**[1]

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

[2] *ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия*

УДК 666.3:620.197.5]:621.794.61

СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ И ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ИЗБЫТОЧНОГО ДАВЛЕНИЯ

Приведены результаты разработки технологии электролитического нанесения защитных и электроизоляционных керамических покрытий. Сущность разработанной технологии заключается в сочетании микродугового оксидирования с наложением избыточного давления в закрытом автоклаве с введением наночастиц в зонд формирования покрытий.

Ключевые слова: *электролиз, микродуговое оксидирование (МДО), избыточное давление, наночастицы, керамические покрытия.*

ВВЕДЕНИЕ

Защита инновационной судостроительной и авиационной техники, изделий нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности, прецизионного машиностроения, медицинской техники требует реализации новых материалов и технологий нанесения функциональных покрытий. На сегодняшний день широко используют следующие способы нанесения покрытий: «холодное» газодинамическое напыление, детонационное напыление, ионно-плазменное напыление, микроплазменное напыление и др. [1–5]. Перечисленные способы имеют общий недостаток, связанный с невозможностью обработки изделий сложной геометрической формы, поэтому для обработки такого рода изделий применяют химические и электролитические способы получения покрытий [6–8].

Перспективным способом получения покрытий является микродуговое оксидирование (МДО) изделий из вентильных металлов (магний, алюминий, титан, цирконий, ниобий, тантал) и их сплавов в щелочных и кислотных электролитах. Слои формируют на основе керамических, полимерных, металлических, стекловидных, металлокерамических, керамико-полимерных, керамико-стекловидных порошковых частиц, равномерно перемещаемых в растворе электролита у покрываемой поверхности изделий и имеющих температуру плавления, не превышающую температуру микродуговых разрядов. Как правило, размер частиц не превышает 5 мкм, а их массовая доля составляет не более 5 % от массы элетролита [9]. Однако следует обратить внимание на тот факт, что распределение температурных потоков по поверхности оксидируемого металла и мощности микродуговых разрядов в процессе МДО до сих пор систематически не исследовано. Возникающие градиенты приводят к «островковому» оплавлению компонентов из электролита на отдельных участках оксидируемой поверхности. В результате формируются покрытия с непостоянным химическим составом и высокой пористостью.

Цель настоящей работы — разработка электролитического способа нанесения защитных и электроизоляционных покрытий на поверхность металлов и сплавов, включающего МДО путем создания разности потенциалов между обрабатываемой деталью (анод) и вторым электродом (катод) с инициированием микроплазменных разрядов и приложением давления на обрабатываемую поверхность. Конечным результатом работы является улучшение защитных и электроизоляционных свойств покрытия за счет существенного снижения пористости.

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

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Обрабатываемая деталь помещается на токопроводе в автоклав из коррозионно-стойкой стали с таки-

ми рабочим объемом и толщиной стенки, которые обеспечивают свободное размещение детали и ее безопасную экспозицию при задании давления. Токопровод детали выводится из внутреннего объема автоклава через электроизолирующее уплотняющее устройство. Автоклав снабжается манометром и запорным клапаном для контроля внутреннего давления различных газов. Электролитом служат водные растворы минеральных солей, рекомендованные для МДО конкретного материала в традиционных условиях (т. е. без избыточного давления). Катодом может служить корпус автоклава при выполнении соответствующих условий безопасности либо другой металлический электрод с электроизолирующим уплотняющим устройством.

Процесс МДО проводили на разработанной установке ИПТ-1000 [10, 11] при гидростатическом давлении от 1,1 до 100 ат в автоклаве с использованием при формировании покрытий наночастиц корунда фракции 3,0–300 нм и их массовой доли 5,5–12 %, вводимых в водный электролит с содержанием 15 г/л $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$. Изделия подвергали МДО под давлением в течение 5–80 мин при плотности тока 0,5 А/дм^2 и напряжении 350 В. Для испытаний были использованы титановые пластины ВТ1-0 размерами 200×200×5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Авторами предложены две схемы ведения МДО:

– обработку проводят в герметично закрытом автоклаве при отсутствии избыточного давления. По мере выполнения МДО давление увеличивается за счет выделения газообразных продуктов электролиза электролита;

– предварительно в автоклаве создается избыточное давление требуемой величины путем присоединения к магистрали (баллону) конкретного газа. По мере выполнения МДО необходимо поддерживать давление на заданном значении до полного окончания процесса.

Рассмотрим конкретный пример реализации предложенного подхода. При проведении эксперимента наиболее предпочтительно давление 1,1, 50 и 100 ат. Основные результаты испытаний приведены в таблице. Видно, что качественное покрытие формируется при избыточном давлении 1,1–100 ат.

Режимы нанесения покрытий и их функциональные свойства

№	Давление, ат	Способ создания давления	Размер частиц, нм	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, 10^3 МПа	Пористость, %	Электросопротивление, кОм·см	Коррозионная стойкость по ГОСТ 5272, баллы	Примечание
1	1	Атмосфера	До 150	2,5–5,0	1,7	3,5–4,0	1,1	8	Свойства покрытия не отличаются от свойств подложки
2			До 300	2,0–5,0	1,4	3,8–3,9	1,1	8	
3	1,1	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	5,0–7,0	2,5	2,0	8,5	5	Покрытие качественное, технологичность процесса высокая
4			До 300	5,5–8,0	3,0	2,5	8,0	5	
5		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	6,0–8,0	3,0	2,1	10,0	4	
6			До 300	6,0–8,0	3,2	2,0	9,5	4	
7	50	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	6,5–11,0	3,5	1,1	8,5	3	
8			До 300	6,0–10,5	3,5	1,3	8,5	3	
9		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	10,0–15,0	5,0	0,9	9,0	3	
10			До 300	8,0–15,0	5,0	1,2	9,5	3	
11	100	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	7,0–8,5	3,5	1,0	10,0	2	
12			До 300	7,0–8,5	3,5	1,0	10,2	2	
13		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	15,0–19,0	5,0	1,0	9,5	2	
14			До 300	11,5–19,0	5,0	1,0	10,0	2	
15	101	Выделение газообразных продуктов электролиза	До 150	20,0–25,0	1,5	4,0	2,1	7	Покрытие хрупкое, пористое и непригодно для эксплуатации
16			До 300	20,0–25,0	2,0	4,5	2,0	7	
17		Подсоединение к магистрали баллона с кислородом	До 150	20,0–25,0	1,1	4,5	1,1	6	
18			До 300	21,0–25,0	1,5	4,5	1,1	6	

При этом микротвердость покрытия достигает $3{,}5 \cdot 10^3$–$5{,}0 \cdot 10^3$ МПа, пористость снижается до 1 %, электросопротивление возрастает до 8–10 кОм·см, а коррозионная стойкость соответствует 2–3 баллам. Экспериментально установлено, что введение в электролит наночастиц корунда, массовая доля которых составляет 5–12 %, является наиболее оптимальным тенологическим решением. При введении меньших количеств нанокорунда ухудшаются следующие характеристики формируемого покрытия: микротвердость, пористость, шероховатость, электросопротивление, коррозионная стойкость. При введении более 12 % наночастиц мощность микродуговых разрядов становится недостаточной для обеспечения взаимодействия частиц с подложкой и их закрепления на подложке, в результате чего покрытие становится значительно более пористым, чем при рекомендуемой концентрации частиц, и может осыпаться. При приложении давления менее 1,1 ат свойства покрытия остаются практически того же качества, что и без обработки, а при давлении более 100 ат покрытие становится пористым, хрупким и непригодным для эксплуатации. Использование частиц размерами менее 3 нм технологически невозможно для процесса МДО вследствие комкования частиц.

При введении частиц размерами более 300 нм покрытие формируется с существенным разбросом по толщине, что расценивается авторами как неблагоприятный фактор. Эффективностью предложенного подхода являются снижение энергозатрат при проведении МДО, возможность обработки деталей сложной геометрической формы, уменьшение пористости формируемого покрытия и, следовательно, увеличение коррозионной стойкости и улучшение электроизоляционных свойств изделий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана технология электролитического нанесения защитных и электроизоляционных покрытий на поверхность металлов и сплавов, включающая МДО путем создания разности потенциалов между обрабатываемой деталью и вторым электродом с инициированием микроплазменных разрядов и приложением давления на обрабатываемую поверхность.

2. Отличительной особенностью технологии является тот факт, что МДО проводят в автоклавах при гидростатическом давлении от 1,1 до 100 ат с использованием для формирования покрытий наноразмерных порошковых материалов фракции 3–100 нм и их массовой доли 5,5–12 %, вводимых в электролит. Приведены функциональные свойства формируемых покрытий на примере МДО титанового сплава.

* * *

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда «Проведение инициативных исследований молодыми учеными Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными» по соглашению № 18-73-00025.

Библиографический список

1. Перспективные направления развития науки в Санкт-Петербурге ; отв. ред. Ж. И. Алферов, О. В. Двас, О. В. Белый, Е. И. Иванова. — СПб. : ИП С. А. Пермяков, 2015. — С. 109–162.

2. ***Кадырметов, А. М.*** Особенности процесса воздушно-плазменного нанесения и упрочнения покрытий / *А. М. Кадырметов, Г. А. Сухочев* // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2009. — № 4 (52). — С. 25–28.

3. ***Кудинов, В. В.*** Нанесение покрытий плазмой / *В. В. Кудинов, П. Ю. Пекшев, В. Е. Белащенко.* — М. : Наука, 1990. — 406 с.

4. ***Пузряков, А. Ф.*** Теоретические основы технологии плазменного напыления : уч. пособие по курсу «Технология конструкций из металлокомпозитов» / *А. Ф. Пузряков.* — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. — 360 с.

5. ***Bobkova, T. I.*** Plasma chemical synthesis of aluminum oxide nanopowders and their use as reinforcing components in microplasma sputtering of coatings / *T. I. Bobkova, R. Yu. Bystrov, B. V. Farmakovsky* [et al.] // Inorg. Mater. Appl. Res. — 2015. — Vol. 6, № 6. — P. 591–594.

6. **Пат. 2294987 Российская Федерация, МКИ C 25 D 11/02.** Электролитический способ нанесения защитных покрытий на поверхность металлов и сплавов / Рыбин В. В., Ушков С. С., Чеснов А. Н., Кудрявцев А. С., Щербинин В. Ф., Попов В. О. ; заявитель и патентообладатель — ФГУП «Центральный науч.-исслед. ин-т конструкционных материалов «ПРОМЕТЕЙ». — № 2005128889/02 ; заявл. 15.09.05 ; опубл. 10.03.07, Бюл. № 7.

7. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом ; под ред. П. М. Вячеславова. — Л. : Машиностроение, 1985. — 101 с.

8. ***Izutsu, K.*** Electrochemistry in Nonaqueous Solutions / *K. Izutsu.* — Wiley-VCN, 2002. — 332 p.

9. **Пат. 2250937 Российская Федерация, МКИ C 25 D 11/02.** Способ получения покрытий / Казанцев И. А., Скачков В. С. ; патентообладатель — Пензенский государственный университет. — № 2004109405/02А ; заявл. 29.03.04 ; опубл. 27.04.05, Бюл. № 12.

10. ***Марков, М. А.*** Формирование износо- и коррозионностойких покрытий микродуговым оксидированием алюминия / *М. А. Макаров, А. Д. Быкова, А. В. Красиков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 124–132.

Markov, M. A. Formation of wear- and corrosion-resistant coatings by the microarc oxidation of aluminum / *M. A. Markov, A. D. Bykova, A. V. Krasikov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 207–214.

11. ***Марков, М. А.*** Формирование защитных металлокерамических покрытий на стальных материалах микродуговым оксидированием с электрохимическим осаждением никеля / *М. А. Марков, А. В. Красиков, Д. А. Гаращенков* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 11. — С. 53–58.

Markov, M. A. Formation of protective ceramic-metal coatings on steel surfaces by microarc oxidation with electro-chemical deposition of nickel / *M. A. Markov, A. V. Krasikov, D. A. Gerashchenkov* [et al.] // Refract. Ind. Cerams. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 634–639. ■

Получено 17.01.19
© М. А. Марков, Б. В. Фармаковский, А. В. Красиков, А. Д. Быкова, С. Н. Перевислов, А. Н. Беляков, 2019 г.

М. С. Канапинов[1], к. т. н. **Г. М. Кашкаров**[1] (✉), к. т. н. **О. А. Лебедева**[1], **Т. В. Новоселова**[2], д. т. н. **Н. П. Тубалов**[1], **О. В. Яковлева**[1]

[1] *ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия*

[2] *Политехнический институт, г. Таганрог, Россия — филиал ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону, Россия*

УДК 666.3-127.091

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ СВС-МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКАЛИНЫ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ И ИЛЬМЕНИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Изучены возможности получения пористых проницаемых металлокерамических СВС-материалов с каталитическими свойствами. В состав шихты входили порошки окалины легированной стали, концентрат ильменита, оксиды алюминия или хрома, основу материала образовывал костяк из металлокерамики (Al_2O_3) и восстановленного железа, а также добавок оксидов металлов. Полученный материал предназначен для каталитической очистки отработавших газов дизелей, в частности от закиси азота, оксида углерода и сажи.

Ключевые слова: *пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ), ильменит (титаносодержащая руда), СВС, очистка отработавших газов.*

ВВЕДЕНИЕ

Пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ) с каталитическими свойствами традиционно используют в качестве фильтров отработавших газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС). При этом сфера их применения непрерывно расширяется благодаря уникальному сочетанию высокой механической прочности, термической и химической стойкости, стабильности параметров ППММ [1–5].

В настоящей работе изучены возможности ППММ с помощью энергосберегающего процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6–8] с использованием недефицитного сырья — окалины легированной стали, оксидов алюминия или хрома, концентратов природного сырья (ильменита). При СВС пористых материалов конденсированные продукты реакции практически полностью входят в состав целевого продукта, представляющего собой композицию металлоподобный сплав – оксид алюминия. Для прохождения СВС предпочтительно наиболее высокое значение теплового эффекта, которое характерно для реакции алюмотермического восстановления металлов, образования интерметаллидов.

✉

Г. М. Кашкаров
E-mail gennadykashkarov@yandex.ru

В качестве исходной шихты использовали порошки (их подготовка описана в статье [9]): окалины легированной стали (отходы ковки и штамповки), металлов (Cr, Al, Ni), оксидов хрома или алюминия (корунд), концентратов титановой руды — ильменита. Концентрат ильменита ($FeO{\cdot}TiO_2$, или $FeTiO_3$) содержит, мас. %: Fe ~ 37, Ti ~ 32, в отдельных концентратах встречается 42–45 мас. % TiO_2. Ценность ильменита в нашем случае как раз и заключается в том, что в его состав входят соединения титана, который может выступать как элемент, упрочняющий металлокерамический каркас, и как катализатор для очистки газов от закиси азота, оксида углерода, сажи (твердых углеродов) и других вредных составляющих. Для инициирования реакции горения в атмосфере (начало СВС-процесса) использовали термитный состав или электрическую дугу.

Получение металлокерамических материалов методом термосинтеза с использованием производственных отходов (окалина стали) и природных руд для создания каталитических фильтров отработавших газов ДВС описано

в публикациях [9–14]. Наиболее часто в СВС-процессах в качестве восстановителя используется алюминий, а из неметаллов — углерод. По этой причине кроме оксидов металловосстановителей получают твердые сплавы, керметы, композиционные оксиды и т. д. Как показали последующие эксперименты, самоподдерживающееся горение смесей шихты происходит в системах ильменит (оксид титана) – алюминий и оксид хрома – алюминий:

$$3TiO_2 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3Ti, \quad (1)$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3. \quad (2)$$

Эти смеси соединений выбраны как базовые. Стехиометрические коэффициенты базовых и добавленных смесей соответствовали выбранной реакционной схеме. Сам минерал ильменит имеет рыхлую структуру и при участии в СВС-процессе с алюминием вызывает повышение температуры реакции, скорости прохождения реакции и более полное сгорание компонентов смеси. И, как следствие, способствует образованию скелетообразных элементов каркаса ППММ.

Вопрос о предельных концентрациях алюминия и ильменита в шихте решается с учетом получения ППММ [15, 16]. С одной стороны, необходимо обеспечение в шихте «скелетообразующих» компонентов (Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe), а также легирующих и каталитических добавок (Cr, Ni, Ti), создающих сложные и прочные интерметаллические соединения, с другой — необходим состав для обеспечения горения в СВС-процессе (Al, Fe_2O_3). Превышение количества того или иного компонента приводит из-за неполного сгорания к ухудшению физико-механических характеристик материала, что нежелательно при его эксплуатации в условиях вибрации, ударов и коррозии.

В Алтайском государственном техническом университете и Таганрогском политехническом институте проведены исследования и подтверждена возможность использования минерала титановых руд ильменита для получения ППММ с каталитическими свойствами в условиях СВС. Цель настоящей работы — разработка и изготовление методом СВС ППММ с добавками титаносодержащего (в основном TiO_2) минерала — ильменита. Такая добавка позволит обеспечить оптимальные качества материала для фильтрации отработавших газов дизелей (размер пор, пористость, механическая прочность, каталитические свойства для нейтрализации закиси азота, оксида углерода и твердых углеродов — сажи).

МЕТОДИКА

Микроструктуру, элементный состав и размер пор определяли с применением металлографического универсального микроскопа Axio Observer Z1m (×1000, Carl Zeiss) и EVOSO (Carl Zeiss) с приставкой EDS X-act (Oxford Instruments), рентгенофазовый анализ ППММ проводили на дифрактометре ДРОН-6. Эффективность очистки отработавших газов ДВС на полученных фильтрах из ППММ оценивали на исследовательском комплексе, включающем дизель 8Ч12/12, газоанализаторы МЕХА-321Е, RS 325L, дымомер EFAW65A BOSH. Для сохранения идентичности состава отработавших газов испытания проводили при одинаковых условиях (подача топлива, нагрузочные характеристики, частота вращения коленчатого вала, нормальные атмосферное давление и температура, влажность 50 %).

ППММ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛА ТИТАНОВОЙ РУДЫ ИЛЬМЕНИТА

Шихту для получения ППММ готовили на основе окалины легированной стали, алюминия, ильменита и оксидов алюминия или хрома (табл. 1). Особенностью СВС-процесса взаимодействия является образование металлокерамического каркаса из кристаллического оксида алюминия, железа, хрома и их оксидов [8–10]. Кроме того, в нашем случае (с использованием ильменита) добавляются титан и оксид титана. Формирование пористости, размеров пор, их протяженность (сквозные и тупиковые поры), анизотропия определяются СВС-процессами при 1500–2000 K, а именно: расплавлением окалины стали и восстановлением железа алюминием в жидком состоянии (при интенсивном газовыделении, образовании пор), его легированием металлическими компонентами (Cr, Ni, Ti); соединением в конгломераты железа, оксидов железа, алюминия, титана и других металлов в процессе последующей кристаллизации металлической основы; изменением скорости реакции (с введением в шихту оксидов металлов).

Микроструктура и фазовый состав ППММ на основе шихт 1 и 2 показаны на рис. 1 и 2. На

Таблица 1. **Состав шихт для ППММ**

Компонент	Содержание компонента, мас. %
Шихта 1	
Окалина легированной стали	46
Оксид хрома	13
Хром	5
Никель	6
Алюминий	15
Ильменит	15
Шихта 2	
Окалина легированной стали	46
Оксид алюминия	18
Алюминий	18
Ильменит	18

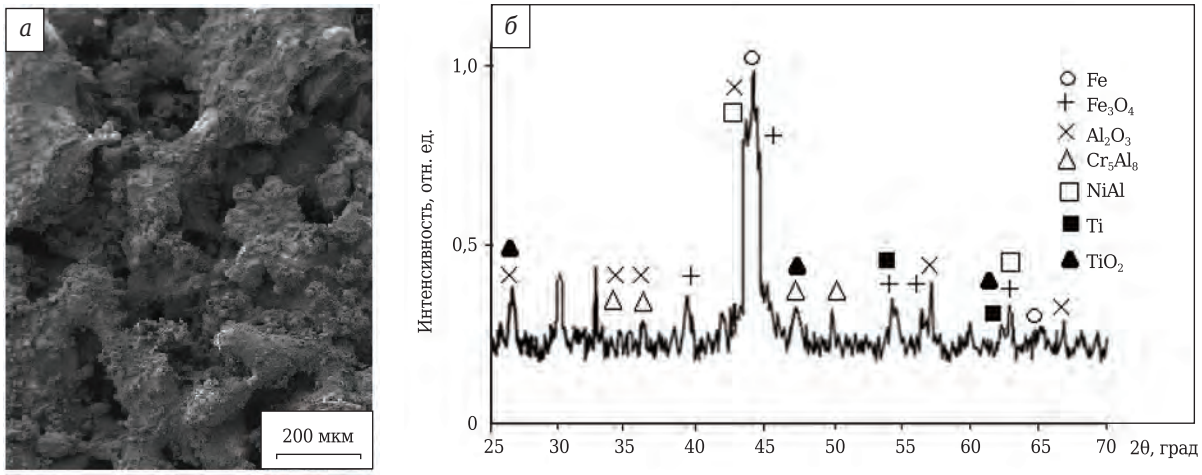


Рис. 1. Микроструктура (*а*) и дифрактограмма (*б*) СВС-материала базового состава + Cr_2O_3 + Ni + ильменит (шихта 1, см. табл. 1)

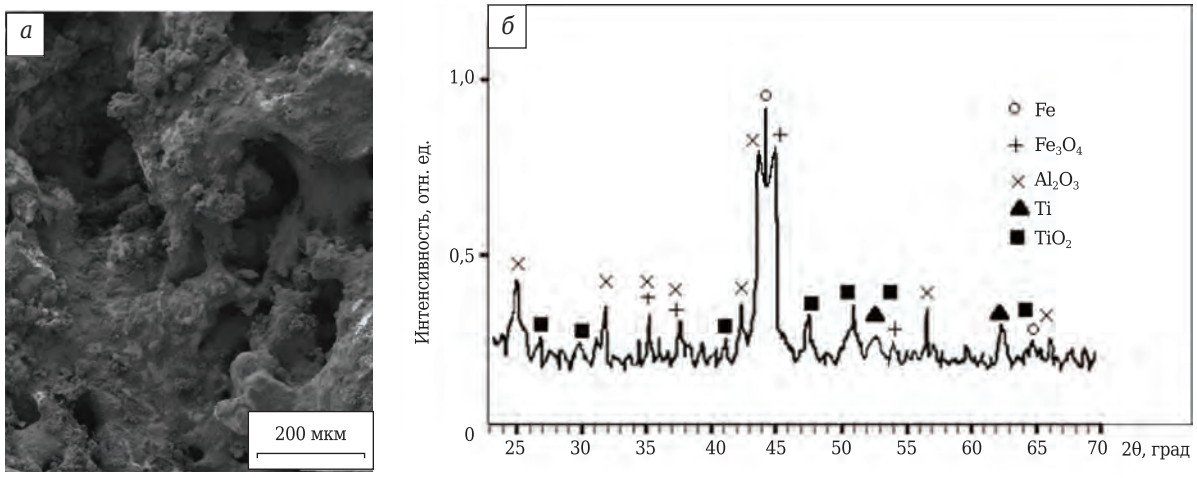


Рис. 2. Микроструктура (*а*) и дифрактограмма (*б*) СВС-материала базового состава + Al_2O_3 + ильменит (шихта 2, см. табл. 1)

рис. 1, *а* наиболее светлые включения идентифицированы как интерметаллическое соединение Cr_5Al_8, затемненные — NiAl, темные — Fe, черные — поры; на рис. 2, *а* светлые включения — Fe, затемненные — Ni, темные — Al_2O_3, черные — поры. Из дифрактограмм (см. рис. 1, *б* и 2, *б*) следует, что каркас СВС-материала составляет металлокерамика на основе Al_2O_3, Fe, Fe_3O_4, NiO_2, Ti, Cr_5Al_8, NiAl. Физико-механические и функциональные свойства изготовленных ППММ с использованием руды титана и на основе состава шихты 1 (см. табл. 1) дают представление об изменении их зависимости от концентрации ильменита в качестве исходного компонента (табл. 2). Из табл. 2 видно, что увеличение содержания ильменита в шихте от 15 до 18 мас. % повышает пористость ППММ в 1,34 раза и уменьшает механическую прочность примерно в 1,5 раза за счет снижения полноты превращения исходных компонентов и проявления рыхлости в готовом материале за счет присутствия TiO_2. Следует отметить увеличение размера пор на 12–36 %, удельной поверхности на 9–38 %, пористости на 14–34 %, как важные показатели для эффективности ППММ каталитического фильтра отработавших газов, что объясняется введением оксидов металлов (TiO_2, Cr_2O_3) и, как следствие, изменением реакции термосинтеза. Повышение проницаемости полученного СВС-материала с увеличением концентрации ильменита (соответственно TiO_2) связано с появлением пустот от неполно прореагировавшего TiO_2 в твердой фазе железа. Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$ полученных материалов снижается с увеличением содержания в них ильменита (см. табл. 2). Снижение $\sigma_{сж}$ от 10,2 до 4,8 МПа, а $\sigma_{изг}$ от 8 до 5 МПа свидетельствует об увеличении доли TiO_2 в конечном продукте из-за неполного реагирования ильменита в процессе синтеза. Увеличение количества оксидов на границах металлического компонента каркаса ППММ обеспечивает условия для создания концентраторов напряжений. Получаемая структура материала состоит из перлита и феррита

Таблица 2. **Состав шихты, физико-механические и эксплуатационные свойства ППММ**

Состав и отдельные характеристики ППММ	Вариант шихты ППММ			
	1	2	3	4
Состав шихты, мас. %:				
окалина легированной стали 18Х2Н4МА	46	46	46	46
оксид хрома	13	12	11	10
хром	5	5	5	5
никель	6	6	6	6
алюминий	15	15	15	15
ильменит $FeO{\cdot}TiO_2$	15	16	17	18
Характеристики ППММ:				
средний диаметр пор, мкм	125	140	156	170
извилистость пор при $h_{ст}$ = 10 мм	1,20	1,27	1,30	1,35
удельная поверхность, $м^2/г$	86	94	108	119
пористость, %	50	57	63	67
проницаемость по воздуху, 10^{-12} $м^2$	1,40	1,50	1,65	2,15
предел прочности, МПа:				
при сжатии	10,7	9,2	7,3	6,5
при изгибе	8,0	7,1	6,0	5,0
ударная вязкость, $Дж/м^2$	0,285	0,281	0,272	0,250
Степень очистки отработавших газов (снижение концентрации), %:				
CO	40	45	50	65
NO_x	37	40	45	57
C_xN_y	48	57	64	72
твердые частицы	82	90	94	96

с небольшим содержанием цементита. С другой стороны, уменьшение $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ связано с увеличением пор и пористости. При повышении концентрации ильменита (TiO_2) более 17 мас. % заметно снижается ударная вязкость материала. Это объясняется также тем, что при СВС снижается полнота превращения исходных компонентов (неполного прохождения реакции термосинтеза).

Эффективность ППММ в качестве фильтров отработавших газов дизелей оценивали на экспериментальных установках при 400–723 К и в автохозяйствах по снижению количества оксида углерода, закиси азота, углеводородов и твердых частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено следующее:

– повышение концентрации в шихте ильменита от 15 до 18 мас. % увеличивает диаметр пор на 12–36 %, пористость на 14–34 %, удельную поверхность на 9–38 % и уменьшает предел прочности материала при сжатии на 14,0–39,2 % и при изгибе на 11,2–37,5 %;

– введение в шихту до 18 мас. % ильменита приводит к снижению вредных выбросов отработавших газов дополнительно на 5–15 %.

Библиографический список

1. ***Адамович, Б. А.*** Каталитические нейтрализаторы отработавших газов и экологическая безопасность АТС / *Б. А. Адамович* // Автомобильная промышленность. — 2005. — № 1. — С. 9–11.

2. ***Варшавский, И. Л.*** Как обезвредить отработавшие газы автомобиля / *И. Л. Варшавский, Р. В. Малов.* — М. : Транспорт, 1968. — 128 с.

3. ***Новиков, Л. А.*** Развитие работ ЦНИДИ в области снижения вредных веществ и дымности отработавших газов дизелей / *Л. А. Новиков* // Двигателестроение. — 2004. — № 3. — С. 4–6.

4. ***Новоселов, А. Л.*** Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов : монография / *А. Л. Новоселов, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов* : под ред. В. В. Евстигнеева. — Новосибирск : Наука, 2001. — 96 с.

5. ***Мельберт, А. А.*** Каталитическая очистка отработавших газов поршневых двигателей / *А. А. Мельберт, А. Л. Новоселов.* — Барнаул : АлтГТУ, 2017. — 264 с.

6. ***Мержанов, А. Г.*** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / *А. Г. Мержанов.* — Черноголовка : ИСМАН, 1989. — 91 с.

7. ***Овчаренко, В. Е.*** Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики / *В. Е. Овчаренко, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков, В. М. Фомин* //Письма ЖТФ. — 2012. — Т. 39, № 21. — С. 77–94.

8. ***Левашов, Е. А.*** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / *Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровицкая.* — М. : БИНОМ, 2000. — 176 с.

9. ***Канапинов, М. С.*** Пористые проницаемые металлокерамические материалы на основе оксидов железа с добавками руд полиметаллов / *М. С. Канапинов, А. В. Маецкий, А. А. Ситников* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 58–65.

Kanapinov, M. S. Porous permeable cermet materials based on iron oxides with additions of ground polymetal ores / *M. S. Kanapinov, A. V. Maetskii, A. A. Sitnikov* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 378–385.

10. ***Коломеец, М. А.*** Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками леги-

рующих элементов / *М. А. Коломеец, А. В. Маецкий, Т. В. Новоселова* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 37–42.

Kolomeets, M. A. Porous SHS-materials based on iron oxide and aluminum with additions of alloying elements / *M. A. Kolomeets, A. V. Maetskii, T. V. Novoselova* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 293–298.

11. ***Бакланов, А. Е.*** Получение пористых проницаемых материалов с использованием руд полиметаллов взамен редкоземельных элементов / *А. Е. Бакланов, М. С. Канапинов, С. А. Малашина* [и др.] // Ползуновский вестник. — 2016. — № 2. — С. 205–212.

12. ***Евстигнеев, В. В.*** Пористые проницаемые материалы в системе оксиды железа – оксиды кремния – алюминий / *В. В. Евстигнеев, А. А. Гейнеман, В. И. Пролубников, Н. П. Тубалов* // Перспективные материалы. — 2007. — № 1. — С. 69–72.

13. ***Бакланов, А. Е.*** СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей : монография / *А. Е. Бакланов, О. Е. Бакланова, М. С. Канапинов* [и др.]. — Усть-Каменогорск : ВКГТУ, 2016. — 132 с.

14. ***Новоселова, Т. В.*** Вибростойкие пористые проницаемые металлокерамические материалы / *Т. В. Новоселова, М. А. Коломеец, А. А. Ситников* [и др.]. — Невинномысск : ДГТУ, 2017. — 126 с.

15. ***Chun, N. I.*** Combustion synthesis of aluminum nitride powder using additives / *N. L. Chun, L. C. Shyan* // J. Mater. Res. — 2001. — Vol. 16. — P. 2200–2208.

16. ***Shyan, L. C.*** Combustion synthesis of aluminum nitride / *L. C. Shyan, H. L. Chun* // Key Eng. Mater. — 2012. — Vol. 521 — P. 101–111. ■

Получено 04.02.19
© М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, О. А. Лебедева, Т. В. Новоселова, Н. П. Тубалов, О. В. Яковлева, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ЕЖЕГОДНЫЙ ЕВРОПЕЙСКИЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА ПО ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

EURO PM2019

CONGRESS & EXHIBITION

13–16 октября 2019 г.

г. Маастрихт, Нидерланды

Organised and Sponsored by EPMA

CELEBRATING 30 YEARS

european powder metallurgy association

ТЕМЫ:

- Функциональные материалы
- Производство добавок
- Твердые материалы и алмазный инструмент
- Горячее изостатическое прессование
- Литье металла под давлением
- Новые материалы, процессы и области применения

www.europm2019.com

Д. т. н. **Ю. Н. Крючков** (✉)

ФГБОУ ВО «Гжельский государственный университет», пос. Электроизолятор Московской обл., Россия

УДК 666.3-127.7:544.023.522

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Проанализированы методы определения распределения объема пор по размерам пористых материалов и показано, что наиболее точными являются методы, в которых не проявляются капиллярные эффекты. Показано, что ртутная порометрия и метод вытеснения жидкости газом имеют большую погрешность в области крупных пор, что связано с перколяционным эффектом. Доказано, что определение распределения объема пор по размерам по расходу воздуха дает слишком искаженные результаты, поэтому его использование нецелесообразно.

Ключевые слова: *керамические материалы, пористая структура, распределение пор по размерам, капиллярное давление, перколяционный эффект, извилистость капилляров, объем пор.*

На процессы сушки и спекания керамических материалов, а также пористых форм для литья и формования существенно влияет их пористая структура. Она в достаточной степени характеризуется пористостью, распределением пор по размерам, средним радиусом и извилистостью капилляров [1–3]. Определение параметров пористой структуры материалов связано с заменой их реальной структуры моделями разной степени точности.

Наиболее простая модель в виде системы прямых несообщающихся капилляров часто используется при обработке опытных данных; при этом несоответствие ее реальной пористой структуре компенсируется введением соответствующих поправочных коэффициентов. Эта модель усовершенствована путем введения коэффициента извилистости пористой среды [4]. Проанализировано [5] влияние пористой структуры зернистых сред на молярную вязкость движущейся воды и выведено уравнение ее движения из условия равенства касательных напряжений при решении внутренней и внешней задач. Учет влияния турбулентности на эффективную вязкость воды позволил исключить из характеристик пористого пространства извилистость капилляров, так как она учитывается косвенно в выражении эффективной вязкости поровой влаги.

✉
Ю. Н. Крючков
E-mail: yu-kryuchkov@yandex.ru

Более сложной является модель ветвящихся пор переменного сечения [6], в которой учитываются не только изменение сечения пор по длине и взаимное их пересечение, но и вероятностный характер изменения пористого пространства модели. Эта модель подходит для изучения пористых структур, получаемых с помощью порообразователя. Для пористых сред, образованных зернами скелета, более подходит решетчатая модель [7], в которой принято, что поры образуют правильную, обычно кубическую решетку (ее постоянная равна среднему диаметру скелетных зерен). Звенья, соединяющие узлы решетки, характеризуются минимальными радиусами r; их распределение по радиусам описывается функцией $f(r)$. Ее результаты можно использовать для корректировки экспериментальных данных распределения пор по радиусу, полученных, например, методом ртутной порометрии.

На основании проведенного анализа моделей пористых сред и методов определения параметров пористой структуры можно ограничиться моделью пористой структуры в виде пересекающихся извилистых четочных капилляров разных радиусов (четочные капилляры — это капилляры, радиус которых периодически плавно изменяется по синусоиде). Модель пористой среды в виде непересекающихся капилляров применима для контроля технологических параметров процесса изготовления керамических, порошковых и гипсовых изделий по распределению кажущегося объема пор материала по размерам.

Из методов определения распределения пор по размерам можно отметить методы капиллярной конденсации [8], ртутной порометрии [9], измерения зависимости диэлектрической

проницаемости охлажденного образца от температуры [10] и взаимного вытеснения жидкостей [3], методы оптической и лазерной порометрии [3, 11], метод компьютерного анализа РЭМ-изображения [12, 13], метод с применением ядерного магнитного резонанса [14], а также метод, основанный на пропитке пористой структуры отвердевающим составом с последующим его отвердеванием и растворением твердой части пористого материала [15]. Последний метод позволяет значительно уточнить геометрическое описание пористой структуры материала и определить долю тупиковых пор. Следует отметить, что метод капиллярной конденсации пригоден только для микропор, а ртутная порометрия требует приложения к материалу высоких давлений, что может привести к нарушению его пористой структуры в процессе определения.

Описан [16] интересный комплексный метод определения распределения пор по размерам, включающий ртутную порометрию двух образцов с одинаковой поровой структурой и известной газопроницаемостью, один из которых после пропитки расплавом парафина продувается горячим воздухом до получения исходной газопроницаемости. Этот метод позволяет уточнить проницаемую пористость порошковых и керамических материалов. Для определения распределения пор по размерам можно использовать также метод контактной порометрии [17], при котором измерения проводят при стационарном состоянии жидкости в двух контактирующих пористых образцах с известной пористой структурой одного из них (эталона). Достаточно удобным для определения структуры проницаемых материалов является метод газожидкостной (воздухожидкостной) порометрии, основанный на вытеснении воздухом или другим газом жидкости (обычно воды или этилового спирта) из насыщенного ею пористого образца [18–21].

При определении распределения пор по размерам любыми методами следует учитывать следующие моменты.

1. Капилляры в пористых телах делятся на микро- (радиусы $<10^{-7}$ м) и макрокапилляры (радиусы $>10^{-7}$ м) [2]. Микрокапилляры могут заполняться водой путем сорбции пара из воздуха, а макрокапилляры — только при непосредственном соприкосновении с жидкостью (в насыщенной водяными парами среде они отдают ей всю свою влагу).

2. Процесс вытеснения жидкости из капилляра переменного сечения, радиус r которого изменяется по закону $r = r(x)$, описан, например, в публикациях [1, 2].

3. Капиллярное давление P_c в сужающейся и расширяющейся части капилляра можно представить в следующей форме:

$$P_c = -2\gamma[\cos\theta + \sin\theta dr/(dx)]/\{r[1 + (dr/dx)^2]^{0,5}\},$$

где γ — поверхностное натяжение; θ — краевой угол смачивания; x — координата.

Положительная производная (dr/dx) в этой формуле соответствует расширяющемуся капилляру, отрицательная — сужающемуся. Левая часть выражения — это давление, необходимое для того, чтобы удержать мениск в данном месте капилляра. Из нее следует, что максимальная величина $|P_c|$ приходится не на самое узкое сечение капилляра, а на сечение капилляра в расширяющейся части, где dr/dx отрицательна. Это объясняется тем, что после прохождения самого узкого места наклон стенок капилляра некоторое время изменяется быстрее, чем ширина капилляра, т. е. резкое расширение капилляра затрудняет его освобождению от жидкости.

Пусть дуга $r + R_0 - (R_0^2 - x^2)^{0,5}$ описывает форму капилляра после сужения. Подставляя ее в предыдущее выражение, получаем

$$P_c = -2\gamma(R_0^2 - x^2\cos\theta + x\sin\theta)^{0,5}/\{R_0[r + R_0 - (R_0^2 - x^2)^{0,5}]\}. \quad (1)$$

Если $R_0 < r$ (радиус закругления очень мал), тогда из выражения (1) следует

$$P_c = -2\gamma[(R_0^2 - x^2)^{0,5}\cos\theta + x\sin\theta]/(R_0 r).$$

Максимум модуля функции достигается при $x = R_0\sin\theta$ и равен $2\gamma/r$. Чтобы довести мениск до самого узкого места, нужно давление $P_1 = 2\gamma\cos\theta/r$, а чтобы окончательно вытеснить жидкость из такого резко расширяющегося капилляра, нужно давление $P_2 = 2\gamma/r$ (P_2 совпадает с капиллярным давлением в трубке радиуса r при нулевом краевом угле смачивания, т. е. различие между P_1 и P_2 исчезает, если краевой угол смачивания равен нулю). Таким образом, давление пробоя в этом случае отличается от давления, соответствующего самому узкому месту, что вносит дополнительную погрешность в распределение пор по размерам. Эта погрешность тем меньше, чем плавнее изменяется радиус капилляра.

Для повышения точности метода газожидкостной порометрии целесообразно определять влажность образца по его электропроводности, или по поглощению γ-лучей в процессе вытеснения влаги из образца [21, 22], или просто по изменению массы образца [2, 23]. Поскольку последние методы прямо определяют изменение влажности образца непосредственно во время опытов, то они очень удобны для исследования пористой структуры керамических материалов. На методы газожидкостной и ртутной порометрии влияет перколяционный эффект, поэтому они дают искаженную кривую распределения пор по размерам [2], следовательно, их желательно использовать в основном для оценки гидравлических характеристик пористых проницаемых материалов и контроля производственных процессов. Перколяционный эффект

особенно проявляется в методе газожидкостной порометрии по расходу газа при его течении через влажный образец. Из рис. 1 (дифференциальные кривые распределения) видно, что порометрия по расходу газа сильно ограничивает диапазон измеряемых радиусов пор. Даже по сравнению со ртутной порометрией у порограммы выпадает интервал радиусов примерно от 48 до 62 мкм.

Метод оптической порометрии охватывает более широкий диапазон размеров пор, так как в нем распределение определяется по средним сечениям пор. Смещение диапазона размеров пор в методах ртутной и газожидкостной порометрии в область мелких пор связано не только с тем, что они определяют значения по самым узким сечениям (горлам) пор, но и с перколяционным эффектом [2]. Перколяционный эффект проявляется в том, что газ начинает проходить через образец только при освобождении от жидкости критического объема пор разных размеров. Кроме того, на ступенях давления газа (ртути) часть жидкости не вытесняется (не заполняются поры ртутью), если эти поры окружены (изолированы) более мелкими порами, капиллярное давление в которых выше давления газа или ртути.

Положительным показателем метода газожидкостной порометрии по расходу газа является возможность определения среднего (гидравлического) радиуса и по прямой, и по обратной ветви порограммы [2]. Перколяционный эффект влияет на результаты эксперимента и расчета распределения объема пор по размерам в меньшей степени, если в газожидкостной порометрии вместо измерения расхода газа через образец использовать измерение массы удаляемой из образца жидкости.

Рассмотрим методику способа газожидкостной порометрии при ступенчатом подъеме давления воздуха и измерении расхода воздуха, прошедшего через образец. В расчетах принимали косинус краевого угла смачивания для границы вода – твердая фаза равным единице. Пусть на i-й ступени подъема давления газа из пор образца, имеющих эквивалентный радиус r_i с капиллярным давлением $P_{c,i}$, начинает вытесняться поровая жидкость. Тогда уравнение для скорости v вытеснения жидкости из капилляров i-й группы можно записать следующим образом:

$$v_i = dl/(dt) = r_i^2(P_{i+1} + P_i)/[8\mu(l_c - l)], \quad (2)$$

где l — длина опорожненной части капилляров; t — время; P_i — капиллярное давление, $P_i = -2\gamma\cos\theta/r_i$; μ — вязкость воздуха; $l_c = \xi h$ (ξ — извилистость капилляров; h — толщина материала).

Дифференцируя выражение для насыщения капилляра $m = (l_c - l)/l_c$, получим $dl = -l_c dm$. Подставляя это выражение в уравнение (2) и интегрируя его от 1 (0) до m (t) по насыщению (времени), получим

$$m = [1 - r_i^2(P - 2\gamma\cos\theta/r_i)t/(4\mu l_c^2)]^{0,5}. \quad (3)$$

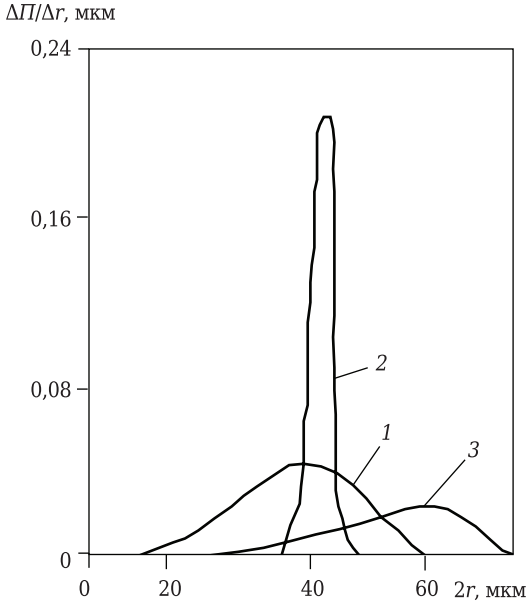


Рис. 1. Распределение пор по размерам проницаемого материала из порошка с размерами частиц менее 0,16 мм [24]: *1* — метод ртутной порометрии; *2* — метод газожидкостной порометрии по расходу газа; *3* — метод оптической порометрии

Пусть известна временна́я зависимость расхода сжатого воздуха (под постоянным давлением) при обезвоживании пористого образца. Требуется определить распределение объема пор по размерам. Запишем уравнение для капилляра i-й группы пор с радиусом r_i, приняв в выражении (3) $m = 0$:

$$4\mu_2 L_c^2 = r_i^2(P_{i+1} - 2\gamma\cos\theta/r_i)t_i, \quad (4)$$

решим уравнение (4) относительно r_i:

$$r_i = \gamma\cos\theta/P_{i+1} + [(\gamma\cos\theta/P_{i+1})^2 + 4\mu l_c^2/(t_i P_{i+1})]^{0,5}, \quad (5)$$

где t_{i+1} — время опорожнения пор i-й группы при давлении воздуха P_{i+1}.

Запишем выражение для прироста расхода воздуха Q через образец на $(i + 1)$-й ступени:

$$Q_{i+1} - Q_i = [(P_{i+1} - P_i)/(8\mu l_c^2)]\sum_{i=1}^{i}(\Delta v_i r_i^2 N_i). \quad (6)$$

Выразим из уравнения (6), записанного для i-й группы капилляров, величину относительного объема этих капилляров:

$$\Delta V_{r,i} = \frac{8\mu l_c^2}{G_i}\left[\sum_{i=1}^{i+1}\frac{Q_i}{r_i^2(P_i + P_{c,i})} - \sum_{i=1}^{i}\frac{Q_i}{r_i^2(P_i + P_{c,i-1})}\right], \quad (7)$$

где G_i — масса сухого образца.

Распределение объема сферообразных пор по размерам их горл определяли методом газожидкостной порометрии на том же образце, но вместо измерения расхода воздуха после

Распределение объема пор по размерам

P_i, МПа	r_i, мкм	Q_i, 10^5 м^3/с	ΔQ_i , 10^5 м^3/с	$\Delta Q_i / r_i^2$, 10 м/с	$\Sigma_0^i \Delta_i / r_i^2$, 10 м/с	ΔU_i, %	U_i, %
0,25	0,580	0	1,667	4,956	4,956	1,396	38,90
0,30	0,483	1,667	3,333	14,287	19,243	4,023	34,88
0,35	0,414	6,667	3,333	19,446	38,689	5,476	29,40
0,40	0,362	15,000	1,667	12,721	51,410	3,582	25,82
0,45	0,322	10,000	1,667	16,078	67,488	4,527	21,29
0,50	0,290	21,667	1,667	19,821	87,309	5,581	15,71
0,55	0,263	30,000	1,667	24,100	111,410	6,786	8,93
0,60	0,242	38,333	1,215	12,150	123,560	3,421	5,51
0,65	0,223	47,881	0,374	7,521	131,081	2,117	3,39
0,70	0,207	57,803	0	0	131,081	2,117	3,39
0,75	0,193	67,725	–	–	–	–	–

каждой ступени подъема давления образец взвешивали и рассчитывали распределение относительного объема пор по размерам при извилистости капилляров, равной 2,0.

В описываемом методе распределение объема пор по размерам, полученное обезвоживанием насыщенного жидкостью образца при ступенчатом подъеме давления воздуха перед образцом и измерении расхода воздуха, проходящего через образец, фактически является кажущимся (см. таблицу).

На рис. 2 показано интегральное распределение относительного влагосодержания U_i по размерам пор проницаемого образца с начальным и конечным влагосодержанием 0,403 и 0,0339 по массе удаляемой из образца воды и по расходу газа через него. Видно, что критическое давление P_{cr}, при котором газ начинает проходить через образец вследствие перколяционного эффекта, соответствует 0,25 МПа. На объем пор размерами более 0,58 мкм приходится менее 1,5 %, а из кривой *1* (см. рис. 2) следует, что на эти поры приходится более 30 % объема пор. Поэтому определение распределения пор по размерам путем измерении расхода воздуха дает слишком искаженную кривую распределения, и целесообразность такого метода в большинстве случаев сомнительна; он приемлем только для контроля производственных процессов.

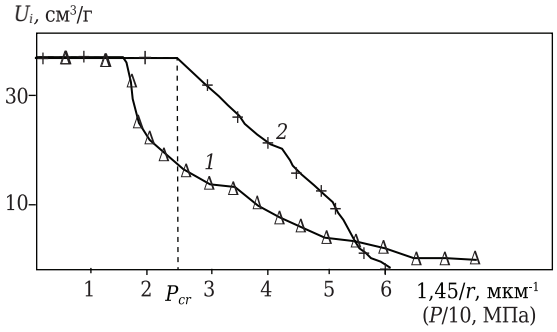


Рис. 2. Распределение относительного влагосодержания U_i пористого проницаемого материала по размерам пор: *1* — по массе удаляемой из образца воды; *2* — по расходу газа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы методы определения распределения объема пор по размерам пористых материалов. Показано, что наиболее точными являются методы, в которых капиллярные эффекты не проявляются (например, методы оптической и лазерной порометрии). Оценка распределения объема пор по размерам по расходу воздуха дает слишком искаженные результаты, поэтому его использование нецелесообразно. Определение распределения пор по изменению массы удаляемой из образца воды применимо для оценки пористой структуры и при моделировании гидро- и газодинамических процессов в пористых керамических материалах.

Библиографический список

1. ***Черемский, П. Г.*** Поры в твердом теле / *П. Г. Черемский, В. В. Слезов, В. И. Бетехтин.* — М. : Энергоиздат, 1990. — 376 с.

2. ***Хейфец, Л. И.*** Многофазные процессы в пористых средах / *Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк.* — М. : Химия, 1982. — 320 с.

3. ***Крючков Ю. Н.*** Структура и свойства гетерогенных пористых, композиционных материалов / *Ю. Н. Крючков.* — Saarbrüken : Verlag : LAP. Lambert, Academic Pablishing, 2011. — 306 с.

4. ***Кузнецкий, Р. С.*** О коэффициентах извилистости пористой среды / *Р. С. Кузнецкий* // Теор. основы хим. технологии. — 1983. — Т. 17, № 4. — С. 536, 537.

5. ***Кургаев, Е. В.*** Движение воды в зернистой среде / *Е. В. Кургаев* // Химия и технология воды. — 1981. — Т. 3, № 6. — С. 490.

6. ***Чизмаджаев, Ю. А.*** Макрокинетика процессов в пористых средах / *Ю. А. Чизмаджаев, М. Р. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков.* — М. : Наука, 1971. — 363 с.

7. ***Ксенжек, О. С.*** Капиллярное равновесие в пористых средах с пересекающимися порами / *О. С. Ксенжек* // Журн. физ. химии. — 1963. — № 6. — С. 1297–1307.

8. ***Zlotnick, I.*** Determination of pore sise distribution in catalyst / *I. Zlotnick* // Chemsa. — 1981. — Vol. 7. — P. 164–167.

9. ***Плаченов, Т. Г.*** Порометрия / *Т. Г. Плаченов, С. Д. Колосенцев.* — Л. : Химия, 1988. — 176 с.

10. **А. с. 694795 СССР, МКИ G 01 N 15/08.** Способ измерения распределения пор по размерам / В. Г. Слоущ, Ю. М. Рапопорт // Открытия. Изобретения. — 1979. — № 40. — С. 17.

11. ***Казанский, В. М.*** Методические указания по порометрии капиллярно-пористых строительных материалов / *В. М. Казанский, В. Г. Дымченко, В. С. Криволап* [и др.]. — Киев : НИИСМИ МПСП УССР, 1983. — 71 с.

12. ***Витязь, П. А.*** Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов / *П. А. Витязь, В. М. Капцевич, А. Г. Косторнов* [и др.]. — М. : Металлургия, 1993. — 240 с.

13. ***Красный, Б. Л.*** Количественный анализ поровой структуры керамики с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображения / *Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный, А. Ю. Омаров* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 8. — С. 40–44.

Krasnyi, B. L. Quantitative analysis of ceramic pore structure by means of SEM-image computer analysis / B. *L. Krasnyi, V. P. Tarasovskii, A. B. Krasnyi, A. Yu. Omarov* // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 331–335.

14. ***Жиженков, В. В.*** Изучение микропористых гидрофильных материалов методом ЯМР / *В. В. Жиженков, Е. А. Егоров* // Граница раздела, прочность и разрушение композиционных материалов : сб. науч. работ. — Л. : Химия, 1989. — С. 137–142.

15. **А. с. 800833 СССР, МКИ G 01 N 15/08.** Способ исследования структуры пористого образца / Ю. М. Вольфкович, В. Е. Сосенкин, Е. И. Школьников // Открытия. Изобретения. — 1981. — № 4. — С. 25.

16. **А. с. 1224676 СССР, МКИ G 01 N 15/08.** Способ определения распределения пор по размерам / Н. П. Павленко, Л. Е. Лунин, Л. И. Чернышев // Открытия. Изобретения. — 1986. — № 14. — С. 15.

17. ***Вольфкович, Ю. М.*** Применение методов эталонной порометрии для исследования структурных, поверхностных и влагопоглощающих свойств пористых тел / *Ю. М. Вольфкович* // Коллоид. журн. — 1979. — Т. 41, № 4. — С. 640–644.

18. ***Ромм, Е. С.*** Структурные модели порового пространства горных пород / *Е. С. Ромм.* — Л. : Недра, 1985. — 210 с.

19. **А. с. 1453259 СССР, МКИ G 01 N 15/08.** Способ определения распределения объема пор по размерам / Ю. Н. Крючков // Открытия. Изобретения. — 1989. — № 3. — С. 47.

20. ***Кривобок, С. М.*** Некоторые особенности течения газа через смоченные пористые перегородки / *С. М. Кривобок, В. Д. Волгин* // Инж.-физ. журн. — 1979. — Т. 37, № 3. — С. 443–448.

21. ***Zagar, L.*** Porogrobenverteilung nach dem Luft-Wasser Verdrangungsverfahren / *L. Zagar* // Ber. Dtsch. Keram. Ges. — 1978. — Vol. 55, № 1. — S. 1–17.

22. ***Sowka, L.*** Radiometrische Bestimung der Porositats- und Feuchteverteilung in Fijterkuhen / *L. Sowka, H. Schubert* // Aufbereit.-Techn. — 1978. — Vol. 19, № 12. — S. 593–598.

23. ***Cuperus, F. P.*** Permporometry: the determination of the size distribution of active pores in UF membranes / *F. P. Cuperus, D. Bargeman, C. A. Smolders* // J. Membr. Sci. — 1992. — Vol. 71. — P. 57–67. ■

Получено 25.03.19
© Ю. Н. Крючков, 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

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

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

УДК 666.3:546.62-31+546.82'261]:532.526.75

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ КАЧЕСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ

Установлено, что параметры режима шлифования образцов Al_2O_3–TiC-керамики существенно влияют на их трибологические характеристики, причем интенсификация режима приводит к увеличению тангенциальной силы и коэффициента трения, ширины дорожки трения и ширины участка износа. С использованием выявленных взаимосвязей разработаны технологические рекомендации по нормированию качества керамических деталей на стадии их проектирования, повышающие эксплуатационную надежность керамических изделий.

Ключевые слова: *Al_2O_3–TiC-керамика, режим шлифования, морфология поверхности, трибологические характеристики.*

ВВЕДЕНИЕ

Поиску новых направлений в обеспечении эксплуатационной надежности керамических деталей в узлах трения и режущих инструментов уделяется большое внимание в теоретической и экспериментальной науке [1]. Важным ориентиром в этих исследованиях являются трибологические характеристики и износ рабочих поверхностей керамических деталей и инструментов [2–7]. Известно, что на процессы трения и износа значительно влияет морфология поверхностного слоя керамики с присущими ей многочисленными дефектами, образовавшимися при алмазном шлифовании [8–10]. Однако определить количественные показатели взаимосвязи качества шлифованной поверхности с трибологическими характеристиками керамических деталей не представляется возможным из-за многообразия морфологических рисунков и разнородности поверхностных дефектов, а также весьма сложной физической природы этой взаимосвязи [11, 12]. Однако решение этой задачи может быть найдено при исследовании связей в системе режим алмазного шлифования → состояние поверхности керамики → трибологические характеристики [13].

Цель работы — исследование влияния режимов алмазного шлифования на трибологические характеристики поверхности Al_2O_3–TiC-керамики для разработки технологических рекомендаций по нормированию качества керамических деталей на стадии их проектирования, повышающих надежность трибоузлов и режущих инструментов.

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

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали образцы размерами 20×20×5 мм из Al_2O_3–TiC-керамики, свойства которой приведены в статье [11]. Образцы шлифовали на станке ОШ-440 с использованием алмазного круга (1A1B2-01 100 % AC6 160/125) и смазочно-охлаждающей жидкости. Скорость круга во всех экспериментах оставалась постоянной ($v_{кр}$ = 30 м/с), продольную подачу $S_{пр}$ изменяли в диапазоне от 5 до 15 м/мин, поперечную подачу $S_{поп}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход, глубину шлифования t от 0,01 до 0,05 мм.

Испытания на трение проводили на трибометре BAZALT-2N при частоте вращения керамического образца ω = 50 мин$^{-1}$, нормальной силе прижима контртела $F_н$ = 20 Н и длине пути трения L = 200 м. В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из стали ШХ15 (*HRC* 63, класс точности 40). В этих экспериментах фиксировали тангенциальную силу F_t и коэффициент трения μ, ширину трека трения b в восьми симметрично расположенных точках с последующим определением среднего значения. Испытания на износостойкость проводили на лабораторном стенде, реализующем схему вращающийся диск – неподвижный керамический образец. Диск диаметром 80 и толщиной 2,8 мм был выполнен из стали 45 (*HRC* 50–52). Морфологию поверхности керамики, дорожек трения и участков износа анализировали с ис-

пользованием сканирующего электронного микроскопа VEGA3 LMH, а размеры дорожки и участка износа измеряли на оптическом микроскопе Stereo Discovery V12 (Zeiss).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что морфология шлифованной поверхности характеризуется совокупностью неровностей в виде впадин и выступов (рис. 1, *а*). На поверхности образцов имеется слой пластически деформированной керамики толщиной до 1,2 мкм [11]. Этот слой, сформировавшийся в результате воздействия высокой температуры в зоне контакта круга с поверхностью керамики и последующего быстрого охлаждения, имеет неоднородную структуру; во впадинах слой распределен достаточно равномерно, а на выступах имеет более развитый морфологический рисунок за-за присутствия мелких продольных рисок. На поверхности шлифованных образцов обнаружены многочисленные и хаотично расположенные дефекты, наиболее значимыми среди которых являются области локального разрушения с углублениями на их границах (рис. 1, *б*). Во впадинах имеются многочисленные трещины, а на поверхности выступов волнообразные наплывы и продольные риски.

Развитость рельефа шлифованной поверхности керамических образцов, число и размеры дефектов зависят от режима шлифования. Установлено, что интенсификация режима шлифования приводит к увеличению глубины впадин, высоты выступов, расстояния между впадинами (выступами), числа и размеров областей локального разрушения. Сформировавшийся при шлифовании морфологический рисунок существенно влияет на шероховатость *Ra* поверхности Al_2O_3–TiC-керамики [11]. Повышение $S_{пр}$ от 5 до 15 м/мин при шлифовании Al_2O_3–TiC-керамики приводит к увеличению *Ra* в 1,54 (в продольном направлении) и 1,2 раза (в поперечном направлении), повышение $S_{поп}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход — в 1,5 и 1,3 раза, повышение *t* от 0,01 до 0,05 мм — в 1,4 и 1,15 раза соответственно.

С учетом выявленных особенностей состояния поверхности образцов из Al_2O_3–TiC-керамики проанализируем результаты трибологических исследований.

На рис. 2 показаны зависимости влияния параметров режима шлифования на силу трения $F_{тр}$, коэффициент трения μ, ширину дорожки трения *b* и ширину участка износа *h*. Видно, что повышение $S_{пр}$ от 5 до 15 м/мин ($S_{поп}$ = 1 мм/ход и *t* = 0,04 мм) приводит к увеличению $F_{тр}$ от 4,3 до 5,2 Н, μ от 0,26 до 0,35, *b* от 0,18 до 0,29 мм и *h* от 1,52 до 1,94 мм (см. рис. 2, *а*), повышение $S_{поп}$ от 0,5 до 1,5 мм/ход ($S_{пр}$ = 10 м/мин и *t* = 0,04 мм) — к увеличению $F_{тр}$ от 4,4 до 5,5 Н, μ от 0,28 до 0,38, *b* от 0,19 до 0,32 мм и *h* от 1,92 до 2,17 мм (см. рис. 2, *б*), повышение *t* от 0,01 до 0,05 мм ($S_{пр}$ = 10 м/мин и $S_{поп}$ = 1 мм/ход) — к увеличению $F_{тр}$ от 4,2 до 4,8 Н, μ от 0,26 до 0,36, *b* от 0,16 до 0,28 мм и *h* от 1,93 до 2,1 мм (см. рис. 2, *в*). Анализ экспериментальных данных показывает, что наибольшее влияние на трибологические характеристики оказывает поперечная подача при шлифовании, а продольная подача и глубина шлифования показывают меньший эффект.

Интенсификация режима алмазного шлифования и изменение морфологии и дефектности поверхности керамических образцов приводят к практически линейному увеличению значений всех трибологических характеристик. Минимальные значения тангенциальной силы F_t и коэффициента трения μ, а также ширины дорожки трения *b* и ширины участка износа *h* зафиксированы при испытаниях образцов, имеющих «сглаженную» и менее дефектную поверхность, образованную на менее интенсивных режимах шлифования. Наибольшие значения трибологических характеристик зафиксированы при испытаниях образцов, имеющих «грубую» и более

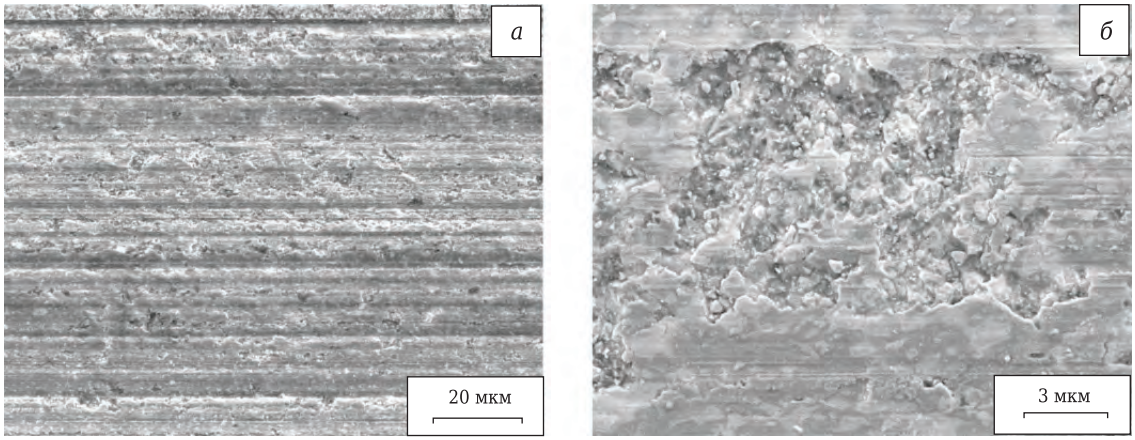


Рис. 1. Морфология поверхности образца Al_2O_3–TiC-керамики после шлифования (*а*) и область локального разрушения (*б*)

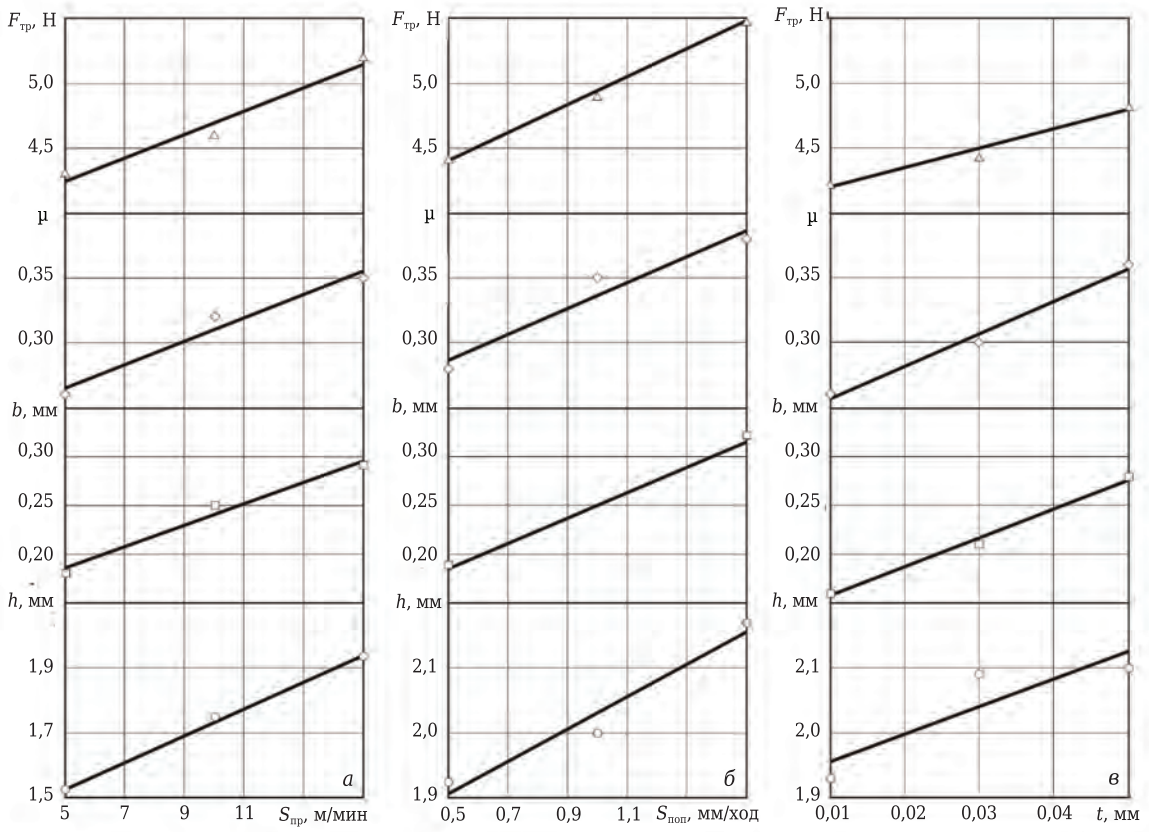


Рис. 2. Влияние $S_{пр}$ (*а*), $S_{поп}$ (*б*) и t (*в*) на трибологические характеристики поверхности Al_2O_3–TiC-керамики

дефектную поверхность, образованную на более интенсивных режимах шлифования. Сравнение результатов этого исследования с данными работы [13] показывает, что значения трибологических характеристик для Al_2O_3–TiC-керамики в среднем в 1,2 раза меньше, чем у оксидной керамики, поверхность которой имела более развитую морфологию после шлифования.

Влияние рельефа и морфологии поверхности, формирующихся при определенном сочетании параметров режимов шлифования, на трибологические характеристики поверхности Al_2O_3–TiC-керамики можно объяснить следующим. В первоначальный момент скольжения стального шарика по керамическому образцу происходит контактное взаимодействие выступов, имеющихся на поверхностях этих контактирующих тел. Под действием силы трения размеры областей локальных разрушений *1* увеличиваются (рис. 3, *а*), в результате чего возрастает общая площадь повреждений на дорожке трения на поверхности керамических образцов.

После первичных контактов поверхности керамики и шарика происходит фрагментарное разрушение пластически деформированного слоя с «проявлением» исходной структуры керамики. Острые грани зерен инициируют многочисленные акты образования адгезионных связей и микрорезания поверхности шарика. В результате этих процессов на дорожке трения образуются «чешуйчатые» налипания стали *2* толщиной до 3 мкм, причем их внешняя поверх-

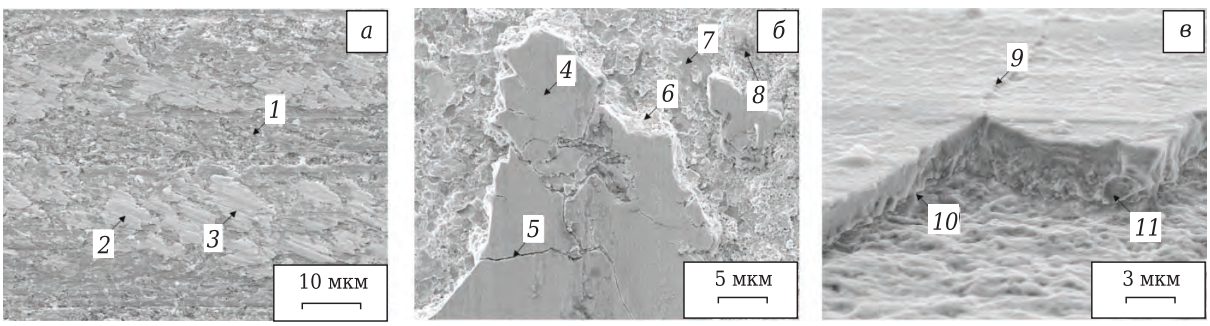


Рис. 3. Характер формирования налипаний на дорожке трения (*а*), разрушение пластически деформированного слоя (*б*) и исходной структуры (*в*) на участке износа Al_2O_3–TiC-керамики

ность имеет гладкий морфологический рисунок с рисками *3*, ориентированными в направлении скольжения шарика. Первоначально основной объем налипаний стали сосредоточивается во впадинах на поверхности керамики, а после заполнения их внутреннего пространства налипания начинают равномерно «намазываться» на всей контактной поверхности керамического образца. При дальнейшем трении шарика по поверхности керамики происходят явления, свойственные адгезионному износу: разрыв мостиков связи с вырывом отдельных зерен и их конгломератов из керамической матрицы.

При анализе участков износа, образовавшихся в результате трения вращающегося стального диска по шлифованной поверхности керамических образцов, выявлены особенности этого процесса трения. Обнаружены многочисленные налипания стали *4* толщиной до 5 мкм на поверхности керамики (рис. 3, *б*). На поверхности налипаний имеются многочисленные трещины *5*, являющиеся результатом циклических силовых и тепловых нагрузок, генерируемых вращающимся диском. При этом трении площадь образовавшихся налипаний значительно больше площади налипаний от трения стальным шариком.

Образование и разрушение налипаний стали на керамической поверхности инициируют одновременное действие адгезионного и абразивного механизмов износа. На первом этапе износу подвержен пластически деформированный слой *6*, образовавшийся при шлифовании, причем интенсифицируют его разрушение имеющиеся дефекты. Глубина участка износа на этапе приработки соответствует толщине этого слоя, что свидетельствует о значительном влиянии остаточных напряжений на границе слой – керамика после шлифования на характер износа поверхности керамики. После разрушения пластически деформированного слоя «вскрывается» структура керамики, морфологический рисунок которой формируют плоские площадки *7* и углубления *8*, образовавшиеся в результате вырывания фрагментов зерен из керамического каркаса.

При дальнейшем трении в пластически деформированном слое образуются многочисленные и разнонаправленные трещины *9* (рис. 3, *в*), рост которых приводит к разрушению и отслоению его фрагментов по хрупкому механизму. Облегчают этот процесс трещины *10*, образовавшиеся на границе пластически деформированный слой – исходная керамика, рост которых также приводит к отделению зерен *11* от исходной поверхности керамики. Многократность представленного процесса приводит к образованию очага износа в виде лунки, наименьшие размеры которой зафиксированы на образцах со сглаженной поверхностью, а наибольшие значения — на образцах с грубой поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что параметры режима шлифования образцов Al_2O_3–TiC-керамики существенно влияют на их трибологические характеристики, причем интенсификация режима приводит к практически линейному увеличению тангенциальной силы и коэффициента трения, ширины дорожки трения и ширины участка износа. «Мостиком», связывающим технологические и трибологические характеристики, являются морфология и дефектность поверхности керамики, сформированные при шлифовании. Установленные взаимосвязи параметров режима шлифования с трибологическими характеристиками позволяют прогнозировать интенсивность износа керамических деталей и инструментов на этапе технологической подготовки производства. С использованием этих взаимосвязей разработаны технологические рекомендации по нормированию качества керамических деталей на стадии их проектирования, повышающие надежность трибоузлов и режущих инструментов.

* * *

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, проект № 9.1372.2017/4.6.

Библиографический список

1. ***Adachi, K.*** Wear map of ceramics / *K. Adachi, K. Kato, N. Chen* // Wear. — 1997. — Vol. 203/204. — P. 291–301.

2. ***Kato, K.*** Tribology of ceramics / *K. Kato* // Wear. — 1990. — Vol. 136. — P. 117–133.

3. ***Wang, Yushu.*** Wear and wear transition mechanisms of ceramics / *Yushu Wang, Stephen M. Hsu* // Wear. — 1996. — Vol. 195. — P. 112–122.

4. ***Kato, Koji.*** Wear of advanced ceramics / *Koji Kato, Koshi Adachi* // Wear. — 2002. — Vol. 253. — P. 1097–1104.

5. ***Sullivan, J. L.*** Microtribological studies of two-phase Al_2O_3–TiC ceramic at low contact pressure / *J. L. Sullivan, Baogui Shi, S. O. Saied* // Tribology International. — 2006. — Vol. 38. — P. 987–994.

6. ***Кузин, В. В.*** Особенности изнашивания и разрушения керамических режущих пластин / *В. В. Кузин, В. Н. Аникин, С. Ю. Федоров* [и др.] // Вестник машиностроения. — 2010. — № 11. — С. 50–56.

Kuzin, V. V. Wear and failure of ceramic cutting plates / *V. V. Kuzin, V. N. Anikin, S. Yu. Fedorov* [et al.] // Russian Engineering Research. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 1116–1123.

7. ***Волосова, М. А.*** Закономерности изнашивания режущих пластин из оксидной и нитридной керамики / *М. А. Волосова, В. В. Кузин* // Металловедение и термическая обработка. — 2012. — № 1. — С. 40–46.

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

8. ***Kitajima, K.*** Study on mechanism of ceramics grinding / *K. Kitajima, G. O. Cai, N. Kurnagai* [et al.] // Annals of the CIRP. — 1992. — Vol. 14. — P. 367–371.

9. ***Tanovic, L.*** Mechanisms in oxide-carbide ceramic BOK60 grinding / *L. Tanovic, P. Bojanic, M. Popovic* // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2011. — Vol. 58. — P. 9–12.

10. ***Huang, H.*** Experimental investigations of machining characteristics and removal mechanisms of advanced ceramics in high speed deep grinding / *H. Huang, Y. C. Liu* // Machine Tools & Manufacture. — 2003. — Vol. 43. — P. 811–823.

11. ***Кузин, В. В.*** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Al_2O_3–TiC-керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.

Kuzin, V. V. Correlation of diamond grinding regimes with Al_2O_3–TiC-ceramic surface condition / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.

12. ***Кузин, В. В.*** Закономерности формирования морфологии кромок образцов Al_2O_3–TiC-керамики при алмазном шлифовании / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

Kuzin, V. V. Features of Al_2O_3–TiC-ceramic specimen edge morphology formation during diamond grinding / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 319–323.

13. ***Кузин, В. В.*** Влияние режимов алмазного шлифования на трибологические характеристики керамики на основе оксида алюминия / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, А. Е. Селезнев* // Трение и износ. — 2016. — Т. 37, № 4. — С. 475–481.

Kuzin, V. V. Effect of conditions of diamond grinding on tribological behavior of alumina-based ceramics / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, A. E. Seleznev* // Journal of Friction and Wear. — 2016. — Vol. 37, № 4. —P. 371–376. ■

Получено 10.04.19
© В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев, 2019 г.

КОНФЕРЕНЦИИ И НАУЧНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

Г. П. Акишин[1], д. т. н. **В. С. Кийко**[2] (✉)

[1] *ТОО «КазМетизПром», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан*

[2] *ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия*

УДК 666.3:546.45-31].001.8(470)

ПРОИЗВОДСТВО BeO-КЕРАМИКИ В СССР И ЕГО ВОЗРОЖДЕНИЕ В СОВРЕМЕННОЙ РОССИИ

Наибольшими запасами бериллиевой руды в мире обладают США, Китай, Казахстан и Россия. Во времена СССР руду на территории России добывали на Малышевском (Свердловская обл.), Завитинском (Читинская обл.), Ермаковском (Бурятия) и Пограничном (Приморский край) месторождениях [1–4]. В связи с сокращением объема потребления предприятиями ВПК и строительства атомных электростанций добыча руды в России была приостановлена в 90-х годах прошлого столетия на Малышевском, Ермаковском и значительно на Завитинском месторождениях [1, 2]. После Второй мировой войны заводы по выпуску бериллия и его соединений были построены в Японии и Франции, но в 1965 г. из-за перенаселенности и вредного воздействия бериллиевого производства на окружающую среду были закрыты. В этом же году американцы построили и запустили завод по производству изделий из BeO-керамики, принадлежащий фирме «Бращ Веллман». В Китае в 2015 г. запущен в эксплуатацию горно-металлургический комбинат, на котором производят изделия из BeO-керамики.

Согласно US Geological Survery, в 2016 г. производство продукции на основе бериллия в мире составило около 220 т. В настоящее время действующее производство изделий из BeO-керамики существует в трех странах, которые работают по полному технологическому циклу: в США, Китае и Казахстане. В Казахстане основным производителем изделий из BeO-керамики является завод «Керамика», название которого в процессе работы многократно изменялось.

После распада СССР Казахстан в постсоветском пространстве является одним из крупнейших в мире поставщиков бериллия и BeO-керамики. Значительное количество BeO-керамики используется в электронной промышленности при производстве микросхем и микросборок [1, 2, 5–8], в атомной отрасли в качестве компонента ядерного топлива для АЭС, а также в современной ракетной технике для двигателей с ядерным реактором. Использование дисперсионного топлива BeO–UO_2 в ядерных реакторах привело к созданию низколетящей ракеты с ядерным прямоточным двигателем [3]. Из-за широкого использования керамики на основе BeO в различных областях техники и специального приборостроения она отнесена к стратегическим материалам [1–3, 5–18].

Керамика, изготовленная на основе оксида бериллия, обладает уникальными физико-химическими свойствами: сочетает высокие химическую, термическую и радиационную стойкость [2, 3] и в отличие от других видов оксидной керамики поглощает и отражает нейтроны различных энергий [2, 3, 19]; имеет уникальную теплопроводность — до 320 Вт(/м·К) [2, 5–8, 10, 18] и скорость распространения звука более 12000 м/с [2, 11, 12]; без введения примесей BeO обладает высокими электросопротивлением и механической прочностью [2, 3, 8, 13, 16]; хорошо пропускает различные виды электромагнитного излучения [2, 3, 14–19]; с добавками TiO_2 может быть использована в достаточно мощных поглотителях СВЧ-энергии [2, 5, 7, 13, 14, 16–18]; обладает температурой плавления около 2843 К (температура плавления керамики на основе Al_2O_3 составляет только 2323 К) [2, 3, 6]; при охлаждении до 50 К теплопроводность монокристаллов BeO резко возрастает до 13500 Вт(/м·К), что характерно также и для BeO-керамики [2, 5, 10].

В настоящее время изделия из BeO-керамики, полученные по традиционной технологии методом полусухого прессования или шликерного литья, широко применяются в качестве: высоковольтных изоляторов в установке для получения высокотемпературной замагниченной водородной плазмы (термоядерной реакции) в системе с магнитным обжатием (проект МАГО, Российский федеральный ядерный центр) [2, 5]; высокотемпературных электроизоляторов для токопроводящих контактов графитовых испарителей металла, работающих при температуре около 2200 К [2]; огнеупорного материала в специальной металлургии [2, 3, 5]; окон, изоляторов-теплоотводов, подложек кристаллодержателей мощных полевых транзисторов и микросхем [2, 5]; подложек и оснований для мощных БИС, СБИС, а также ГИС, работающих в быстродействующих устройствах вычислительной техники; световодов для полупроводниковых лазеров; конструкционных изделий для систем дальней космической связи; газоразрядных трубок резонаторов и полых диэлектрических волноводов газовых лазеров широкого спектрального диапазона [2, 15]; высокочастотных изоляторов-теплоотводов при производстве

✉

В. С. Кийко
E-mail: v.kijko@mail.ru

мощных бортовых радиолокационных станций СВЧ-излучения с фазированной решеткой [2, 5]; тепловыделяющего матричного элемента при создании более совершенных ракетных двигателей с ядерным реактором [3, 5]; звукопроводов и концентраторов ультразвука, способных пропускать излучение в широком температурном диапазоне (77–1500 K) [2, 11]; конструкционных элементов для ламп бегущей волны [2, 5, 17, 18]; отражателя нейтронного излучения [3]; материала пробирного камня для пробирного надзора [2, 5].

В связи с развитием технологии получения плотной оптически прозрачной BeO-керамики в России ведутся активные исследования по развитию новых направлений применения BeO-керамики: в условиях космического пространства [2, 5]; в качестве сцинтилляторов для тканеэквивалентных сцинтилляционных, термостимулированных люминесцентных, экзоэмиссионных и электронного парамагнитного резонанса дозиметра ионизирующего излучения [2, 15, 19]; для создания отражающих электронно-лучевых трубок нового поколения [2, 15]. Большое разнообразие свойств свидетельствует о широких возможностях применения BeO-керамики в машиностроении, военных областях промышленности и космической отрасли [2, 5, 17–19]. В сильноточной СВЧ-технике BeO-керамика не имеет альтернативы [2, 7, 8, 14].

Как же создавалось промышленное производство изделий на основе BeO-керамики в Советском Союзе? Первый в СССР Ульбинский металлургический завод (УМЗ) по производству керамических изделий из BeO-керамики был построен в Усть-Каменогорске в 1960 г. Завод принадлежал Министерству среднего машиностроения (МСМ) СССР, который наряду с другими типами продукции производил изделия из металлического бериллия и оксидной бериллиевой керамики. В начале 70-х годов прошлого века в связи с резким ростом потребности в электронных приборах спрос на бериллиевую керамику увеличился. Существующее производство по выпуску оксидно-бериллиевой керамики на УМЗ не могло обеспечить потребности предприятий МСМ СССР и Министерства электронной промышленности (МЭП) СССР. В связи с этим прорабатывались два варианта:

1. Расширение существующих производственных площадей УМЗ.

2. Строительство нового завода по выпуску керамики на основе BeO.

В результате был выбран второй вариант, так как на расширение производства УМЗ запросил 150 млн долл., а строительство нового завода оценивалось МЭП СССР всего в 75 млн долл. Постановлением ЦК КПСС и Совета министров СССР № 115-42 от 05.02.76 г. было принято решение о проектировании и строительстве завода «Керамика» для удовлетворения нужд предприятий МЭП СССР в изделиях из BeO-керамики. Строительство завода велось с мая 1978 по 1984 г. Первоначально с апреля 1981 г. завод получил название «Керамика»; в дальнейшем его название и форма собственности изменялись: с декабря 1993 г. он был переименован в АО «Керамика», с января 2000 г. АО «Керамика» было продано на аукционе и переименовано в ТОО «Альтрейд», с апреля 2009 г. ТОО «Альтрейд» по договору аренды передано ТОО «КазМетизПром», а с июня 2015 г. собственником завода является ТОО Производственная фирма «BEST». Фирма «BEST» в настоящее время (без изменений в организации производства и условий труда по сравнению с ТОО «КазМетизПром») продолжает работу по изготовлению изделий из BeO. Таким образом, УМЗ занимается преимущественно производством металлического бериллия и лигатур на его основе, а ТОО «BEST» выпуском изделий из BeO-керамики [10].

Первым директором завода «Керамика» был назначен второй секретарь Ульбинского райкома КПСС Восточно-Казахстанской обл. **Михаил Петрович Хардиков**. Строительство завода вело Иртышское управление строительства, начальник строительства — **Владимир Георгиевич Плохих**. Основные субподрядные организации: Промсантехмонтаж и Промэлектромонтаж СССР. Завод «Керамика» был отнесен к МЭП СССР, министром которого был **Александр Иванович Шокин**, а первым заместителем **Владимир Григорьевич Колесников**. В самом МЭП СССР завод подчинили Седьмому главному управлению, его начальник **Авенир Сергеевич Гладков** лично контролировал строительство.

Место строительства было определено в результате проработки технико-экономической целесообразности строительства завода. Проект на строительство завода «Керамика» был вначале направлен специалистам по производству бериллиевой керамики на УМЗ и подвергнут резкой критике. В связи с этим руководство МЭП СССР обратилось в МСМ СССР с просьбой выделить специалистов для доработки проекта. В октябре 1981 г. с УМЗ на завод «Керамика» были переведены несколько специалистов, возглавивших техническую службу завода. С их помощью начали решаться технические вопросы по разработке проекта для строительства завода. В ноябре 1981 г. на одном из заседаний коллегии МЭП СССР был решен вопрос о создании опытного участка в здании лабораторно-бытового корпуса завода «Керамика» для отработки технологии и приобретения навыков работы с продуктом 1-го класса опасности — BeO. В 1983 г. участок был запущен. По распоряжению начальника главка из г. Рыбинска была доставлена и смонтирована линия литья керамической пленки. На первом этаже была установлена вакуумная высокотемпературная печь «Даурия». Можно считать, что завод с этого времени начал функционировать, одновременно достраивая рабочие корпуса и совершенствуя технологию. Перед установкой в цехах технологическое оборудование проходило практику по получению керамических изделий на имитаторах, завезли 3 т нетоксичного алюмооксидного керамического порошка для получения керамики 22 ХС. Параллельно отрабатывали технологию производства BeO-керамики. Постепенно устранялись недостатки в проектировании, шла корректировка оборудования, были заказаны высокотемпературные печи типа СШВ-3,5 для спекания длинномерных изделий, запущены на изготовление печи ВТВУ. Вместо поступивших печей для предварительного обжига тележного типа были смонтированы печи СТД и Г-150, опробованные на действующем производстве УМЗ.

Постоянно шло освоение площадей, оборудования, производился набор рабочих кадров. 28 декабря 1984 г. завод «Керамика» был сдан в эксплуатацию. Были построены помещения для подразделений основного и вспомогательных производств, корпуса под центральную заводскую, промышленно-санитарную лаборатории и лабораторию измерительной техники; создано специальное конструкторско-технологическое бюро (СКТБ). В рамках создания инфраструктуры предусмотрены корпус газоочистки, очистные сооружения, насосные перекачки спецстоков,

подразделения сжигания, регенерации и переработки отходов, содержащих исходный материал. Производственная программа позволяла производить изделия: держатели, диски, основания, пластины, колпаки, тигли, стержни, трубки, итого 150 млн шт. в год на сумму 65 млн долл. США. Проект выхода годных изделий изменялся в диапазоне 35–70 %. Общая численность работающих, включающая основных производственных и вспомогательных рабочих, ИТР, служащих и медперсонал, составляла 2225 человек.

В качестве сырьевого материала завод «Керамика» использовал тонкодисперсный низкообожженный порошок оксида бериллия, поставляемый УМЗ по специальным требованиям. Из поступавшего порошка в зависимости от методов формования готовили шликер на органической связке для горячего литья под давлением, длинномерного литья, литья керамической пленки, а также пресс-порошок для полусухого прессования. Формование изделий осуществляли практически всеми известными способами на специально разработанном для этих целей оборудовании. В связи с высокой температурой обжига изделий из BeO-керамики (~2000 K) были разработаны специальные высокопроизводительные вакуумные печи, работающие при температуре до 2770 K. Большинство изделий из номенклатуры, поставляемой предприятием МЭП СССР, из-за высокой твердости BeO требовали дополнительной механической обработки только алмазным инструментом на стандартных металлообрабатывающих станках, поэтому был построен цех механической обработки изделий из BeO-керамики (запущен в 1982 г.).

Технологический процесс изготовления изделий из BeO-керамики предусматривает нанесение металлопокрытий одним или несколькими металлами, обеспечивающими высокую адгезию керамики с покрытиями. Заводом освоена различная технология нанесения покрытий: методами трафаретной печати (толщина покрытия от 20 до 40 мкм), вакуумного, магнетронного напыления тугоплавких металлов (молибден, вольфрам, ниобий, тантал и др.), гальваническим, а также методом пленочной металлизации с помощью термопереноса полиморфной металлизационной пленки. Общая производственная мощность участка нанесения металлопокрытий до 5 т изделий в год, или 15–20 млн шт. массой от 0,1 до 0,2 г. Для производственных целей применяются газы: водород, кислород, аргон, азот, воздух; построены станции: водородно-кислородная, азотно-компрессорная, получения сжатого воздуха. Техника безопасности и охрана труда на заводе осуществлялись в соответствии с санитарными правилами при работе с бериллием и его соединениями.

1985 г. — это год освоения производства, пуск первого цеха завода «Керамика». Освоение основной продукции проходило в трудных условиях: не хватало квалифицированных кадров, параллельно шли установка оборудования, обучение кадров (в том числе работе с высокотоксичным BeO), комплексно отрабатывался запуск всех подразделений завода. Непосредственно в цехе № 1 отрабатывали методы литья пластин размерами 30×40 мм, их обжигали, далее нарезали из них образцы меньшего размера, например 1,9×1,9 мм. С экономической точки зрения это было невыгодно, но необходимы были освоение широкой номенклатуры изделий и подготовка к этому всего производственного цикла завода, и прежде всего механического цеха для изготовления оснастки. В связи с началом работы по выпуску изделий МСМ СССР потребовало график передачи изготовления керамических изделий с УМЗ на завод «Керамика». Такой график был составлен и подписан двумя заместителями министров (МСМ и МЭП СССР). МЭП СССР начало оказывать помощь заводу в материалах, финансировании, комплектовании кадров. За время работы завода должность директора занимали: **М. П. Хардиков**, **В. Н. Ляпунов**, **Г. Н. Седаков**, **Е. Н. Нарымов**, **Г. П. Акишин**. Каждый из них опытнейший руководитель, умелый организатор, высококвалифицированный специалист. Благодаря их талантливому и смелому руководству, внедрению новых технологий завод смог пережить кризисные времена и продолжает выпуск качественных изделий из BeO-керамики.

1. **М. П. Хардиков** — под его руководством был построен завод «Керамика». Отличный организатор, смелый и напористый, создал талантливый коллектив единомышленников. Именно такие руководители готовы к переменам и новым решениям.

2. **В. Н. Ляпунов** — в начале трудового пути на заводе работал в основном цехе, в совершенстве владел технологией керамики. Стал директором завода. Один из тех руководителей, кто не колеблясь ломал старое, создавая новое.

3. **Г. Н. Седаков** — прошел обучение по банкротству. В период банкротства завода был просто необходим.

4. **Е. Н. Нарымов** — специалист по банковским делам. В тяжелые времена спасал завод от банкротства.

5. **Г. П. Акишин** — один из оставшихся крупнейших специалистов по BeO-керамике (40 лет стажа), имеет большой опыт организации производства. Работу начинал на производстве изделий из BeO-керамики на УМЗ. На заводе «Керамика» и в дальнейшем в ТОО «КазМетизПром» трудился с 1971 по 2015 г. В 2000 г. вторично организовал запуск завода в работу. С 2008 до 2015 г. занимал должность директора завода.

Большой вклад в организацию производства и развитие технологии производства изделий из BeO-керамики с момента строительства завода и по настоящее время внесли следующие специалисты: **В. А. Кустов** — 40 лет стажа, бывший главный технолог завода «Керамика»; **С. К. Турнаев** — 35 лет стажа, бывший заместитель главного технолога завода «Керамика», директор по коммерческим вопросам ТОО «КазМетизПром»; **В. Я. Сапунцов** — 35 лет стажа, бывший заместитель директора по производству ТОО «КазМетизПром»; **С. В. Кайгородов** — 30 лет стажа, бывший начальник основного производства завода; **В. И. Красюк** — 35 лет стажа, бывший начальник отдела технического контроля завода; **В. С. Фурса** — 30 лет стажа, бывший начальник отдела охраны труда завода; **В. Г. Акишин** — 9 лет стажа, заместитель директора по общим вопросам и охране труда; **О. М. Шахова** — 30 лет стажа, бывший начальник ЦЗЛ завода; **Г. М. Кильговатов** — с 1979 по 2000 г. мастер на бериллиевом производстве АО УМЗ, с 2000 г. и по настоящее время — главный технолог завода, крупный специалист по технологии получения порошков и изделий из BeO-керамики; 40 лет стажа на бериллиевом производстве.

В 1987 г. создано СКТБ при заводе «Керамика», которое взяло на себя функции освоения изделий, передаваемых с УМЗ, запуска их в серийное производство и курирования технологического процесса. Организатором и директором его

был назначен к. т. н. **Г. Д. Бицоев**. С июня 1985 г. он занимал должность зам. главного инженера по новой технике завода «Керамика», с 1987 г. — главного инженера созданного СКТБ «Керамика», с 1992 г. — директора СКТБ «Керамика». В 1997 г. СКТБ как самостоятельное предприятие вошло в состав АО «Керамика». В это время Г. Д. Бицоев занимал должность вице-президента АО «Керамика» по научной работе, в конце 1997 г. переведен на работу в Восточно-Казахстанский технический университет.

Производственная и научная база СКТБ создавалась одновременно с завершением строительства завода «Керамика». На четвертом этаже лабораторно-бытового корпуса завода был запущен опытный участок СКТБ, который имел полный технологический цикл производства тонкой технической керамики на основе BeO с соблюдением всех правил техники безопасности при работе с вредным продуктом 1-го класса опасности. Были повторены все участки основного производства завода «Керамика» с применением промышленного оборудования: приготовления формовочных масс, формообразования (прессования изделий и литья), выжигания связки, спекания изделий, механической обработки, разбраковки. Кроме того, было поставлено оборудование для новых технологических процессов: линия литья керамической пленки, пресс для вырубки из пленки керамических карт и пробивки на картах коммутационных сквозных отверстий при их двухсторонней металлизации, пресс для термического соединения (замоноличивания) многослойных карт, установка непрерывного действия для магнетронного нанесения тонких многослойных металлизационных покрытий. Одновременно проводился набор технологов и конструкторов с металлургических предприятий Усть-Каменогорска (УМЗ, СЦК, ТМК, ВКМЗ, ВНИИцветмет) и молодых специалистов ведущих вузов Казахстана и России. На четвертом этаже административного корпуса завода для работников СКТБ (технологов, конструкторов, администрации) были выделены рабочие помещения «чистой зоны». В составе СКТБ были созданы: опытно-экспериментальный участок, руководитель — **С. В. Кайгородов**; технологическая лаборатория тонкой керамики из BeO, руководитель — **В. В. Пантелеев**; технологическая лаборатория металлизационных покрытий и фотолитографии, руководитель — **С. К. Турнаев**; конструкторский отдел керамических изделий и новой техники, руководитель — **В. А. Белослудцев**. В середине 80-х годов количественный состав СКТБ (администрация, исследователи, разработчики, аппаратчики) составил 104 работника.

Основные направления работ СКТБ:

– освоение выпуска керамических изделий из BeO номенклатуры МЭП СССР в СКТБ с получением опытных партий изделий и опробованием их у заказчика;

– участие во внедрении технологических процессов в цехах завода «Керамика» и в запуске серийного производства новой продукции;

– постоянное технологическое сопровождение процессов производства изделий, участие в устранении технологических сбоев;

– выполнение НИОКР по совершенствованию оборудования и технологий основного производства завода согласно годовому плану СКТБ, согласованному с заводом «Керамика» и утвержденному Седьмым ГУ МЭП СССР;

– выполнение НИОКР по подготовке и выпуску новых изделий по плану МЭП СССР.

Базовые технологии, заложенные для выпуска керамических изделий из BeO, были сложными, затратными и малопроизводительными, начиная от стадии подготовки формовочных масс и заканчивая этапами изготовления сложнейших изделий специального назначения. Это приводило к низкому выходу годных изделий (35–40 %). Разработка и внедрение на заводе ряда новых технологических процессов с учетом дополнительной модернизации технологического оборудования позволили повысить выход годных изделий до 80–85 % при их качестве не ниже мировых стандартов и при полном сохранении экологии окружающей среды. За период работы СКТБ с 1984 по 1997 г. внедрены ультразвуковая активация при приготовлении термопластичных масс и их заливке в формы, литье керамической пленки с последующей вырубкой керамических изделий, отработана технология горячего прессования для получения оптически прозрачной BeO-керамики, внедрены в производство полирование и многолезвийная резка керамических изделий, метод магнетронного нанесения металлизационных покрытий, разработаны составы травителей, обеспечивающих высокую точность рисунка электрических проводников при применении фотолитографии, для получения мощных поглотителей СВЧ-излучения разработана технология синтеза BeO-керамики с добавками TiO_2. Для переработки токсичных отходов в производстве изделий были использованы термические и гидрохимические способы с целью создания замкнутого цикла производства на базе новых изобретений. Модернизированы технологическое оборудование и оснастка.

Одним из основных недостатков керамики с использованием BeO является токсичность материала в пылевидном, аэрозольном и растворимом состоянии. Поэтому впервые в мировой практике на заводе разработан и внедрен технологический процесс, включающий сбор и хранение жидких, пылевидных и твердых отходов и, главное, внедрена линия переработки всех отходов в кондиционное исходное сырье из BeO. Создан полностью замкнутый цикл производственного процесса. Полученные результаты многолетней работы защищены многими патентами и подтверждены актами внедрения.

Деятельность самостоятельного предприятия СКТБ «Керамика» прекращена в 1997 г. в связи с объединением завода «Керамика» и СКТБ «Керамика» с образованием АО «Керамика». Все работники СКТБ «Керамика» были переведены в состав АО «Керамика» и в дальнейшем составили основной руководящий, производственный и научный костяк нового предприятия. За сравнительно короткое время заводом и СКТБ было внедрено в производство более 150 типономиналов выпускаемой продукции. Достижения в области технологии и качества изделий отмечены многими дипломами, медалями и международными знаками отличия. За выпуск качественной продукции в этот период завод был награжден знаками «Золотой орел» (1996 г.), «Золотое клише» (1998 г.), «Золотое клеймо» (2006 г.).

В советский период потребителями бериллиевой керамики на постоянной основе были крупные предприятия оборонного комплекса РФ, Украины, Белоруссии, Узбекистана, Литвы, Латвии и Польши. После распада СССР заказы на продукцию завода уменьшились на 70 %. Начался период финансового выживания завода.

Используя местное сырье, завод начал параллельно осваивать продукцию, несвойственную своему назначению: пьезокерамику, пьезозажигалки, звучащие устройства, электротехнический фарфор. В процессе опытно-конструкторских работ была создана технология и внедрены в серийное производство изделия из установочной керамики (бусы электроизоляционные чешуйчатые, втулки, вставки к электропатронам, изоляторы разных типов, основания для розеток и т. д.).

Общий спад спроса на продукцию давал о себе знать. Завод медленно шел к банкротству, рабочие увольнялись, материальные ценности утрачивались. В 1998 г. предприятие было признано банкротом при дебиторской задолженности 0,4 млн долл. США, кредиторской задолженности 1,6 млн долл. США и задолженности по заработной плате 0,6 млн долл. США. За время процедуры банкротства была создана рабочая комиссия, в ее состав вошли главные специалисты. Шла борьба за сохранение завода. Писали письма во все инстанции о том, что завод останавливать нельзя. На предприятии находился опасный продукт — оксид бериллия в различном виде. Очистку цеха провести практически невозможно. Полная остановка завода потребовала бы больших денежных затрат — около 2 млн долл. США.

Спасением для завода явилось возрождение электронной промышленности России. Комиссия из РФ изучила состояние готовности оборудования и производственных площадей в АО «Керамика», а также конкурентов по выпуску изделий из BeO-керамики на УМЗ и приняла решение по ориентации потребителей бериллиевой керамики в АО «Керамика». Процедура банкротства закончилась продажей предприятия единым имущественным лотом в частные руки. При этом АО «Керамика» переименовали в ТОО «Альтрейд». Вновь созданное предприятие, освобожденное от долгов, было запущено в работу в мае 2000 г. Несмотря на трудности завод работает и продолжает выпускать основную продукцию — керамические изделия из BeO. На данном этапе работу завода определяют наличие сырья и рынок сбыта продукции, поэтому поиск новых решений и технологий продолжается. За прошедшие годы усовершенствованы технологические процессы и оборудование промышленного производства керамики на основе BeO, освоена широкая номенклатура керамических изделий.

Бериллиевая керамика обладает высокими механическими, термическими и электроизоляционными свойствами, химической и радиационной стойкостью [2, 3, 5–18]. Специалисты считают, что в течение последующих 20 лет в связи с созданием новейшей ракетно-космической и авиационной техники, бурным развитием электроники потребление изделий на основе бериллия и BeO-керамики предприятиями России должно увеличиться в 5–10 раз. Возрастет также потребление бериллия в Азиатско-Тихоокеанском регионе в секторе авиакосмической и оборонной промышленности развитых стран. Поэтому госкорпорации Ростех, Росатом и Правительство РФ планируют построить в России заводы по производству металлического бериллия и BeO-керамики в Свердловской области на базе инвестора обособленного подразделения «Калининградский янтарный комбинат». Строительство планируется на базе руды и отвалов Малышевского изумрудного месторождения Ростеха с использованием руд Ермаковского и Завитинского месторождений ВНИИХТ [1, 2, 4]. ВНИИХТ Росатома начал отработку технологии для получения бериллиевого концентрата из руды. В настоящее время на Малышевском руднике складировано более 250 тыс. т руды [4]. Малышевское месторождение входит в тройку крупнейших в мире месторождений изумрудов вместе с Африканским изумрудным поясом и залежами самоцветов в Колумбии и Бразилии [1, 2]. Росатом проведет для Калининградского янтарного комбината технико-экономическое обоснование получения бериллия из отвалов Малышевского месторождения и других месторождений России [4]. Основными минералами, присутствующими в руде Малышевского месторождения, являются берилл, изумруд и александрит. Всего известно около 50 бериллиевых минералов, среди которых минерал берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ наиболее распространен в земной коре и широко используется промышленностью для получения металлического бериллия и оксидной керамики [1, 2, 20]. Известны разновидности берилла: изумруд, аквамарин, гелиодор, ростерит, давидсонит, марганит, геленит, воробьевит и др. Среди часто встречающихся бериллийсодержащих минералов следует отметить также минерал хризоберилл и его разновидность александрит [4].

Перспективы возрождения бериллиевой промышленности (в том числе и BeO-керамики) в России связаны с общим подъемом производства и опережающим развитием высоких технологий. Для этого необходимо в первую очередь решить вопросы с местом строительства завода, сформулировать техзадание на проект, а также определиться со строительной частью проекта (количеством необходимых корпусов основного и вспомогательного производств), с организацией технологии производства и необходимым современным технологическим оборудованием. Кроме того, дополнительно нужно выполнить проекты по производству флотоконцентрата бериллийсодержащей руды и вскрытию руды для получения гидроксида бериллия (ГБ) или его карбоната (КБ). Необходимо также разработать технические проекты заводов для получения металлического бериллия (вероятно, методом карботермического восстановления ГБ или КБ) и керамики на основе нанопорошков BeO.

Повышение качества керамических изделий и снижение количества брака на проектируемых производствах требует разработки и применения наиболее современных технологических процессов. Возникает необходимость разработки технологии получения нанопорошков на основе BeO (например, в результате термовакуумного разложения ГБ или КБ) в промышленных количествах [1, 2, 20, 21]. В связи с этим проведен термодинамический анализ процесса получения нанопорошка BeO путем термовакуумного разложения ГБ [1, 2, 20, 21]. Из него следует, что повышения дисперсности нанопорошка BeO можно добиться увеличением скорости нагревания ГБ и дополнительным проведением процесса разложения ГБ в вакууме. В этом случае процессы дегидратации ГБ протекают значительно быстрее. Изменить дисперсность микрокристаллов BeO можно введением в исходный ГБ готовых зародышей твердой фазы. Такими зародышами могут быть, например, включения мелкодисперсного углерода. При плавлении ГБ они остаются в твердом состоянии и играют роль естественных центров кристаллизации BeO. Большое изначальное количество центров кристаллизации приводит к значительно более мелкодисперсной конечной фазе BeO.

Учитывая высокую токсичность высокодисперсного порошка BeO, основной проблемой при внедрении термовакуумного метода в промышленность является 100 %-ное улавливание наночастиц порошка BeO в камере в процессе его получения. В этой связи для получения нанопорошка BeO в достаточных количествах необходимо в вакуумной камере, в которой происходит нагревание ГБ, постоянно поддерживать вакуум на уровне 10^{-3}–10^{-5} мм рт. ст. Кроме того, необходим резкий, с высокой скоростью нагрев ГБ во всем объеме материала, который можно осуществить, применяя мощные СВЧ-печи. Очень серьезной проблемой является полное улавливание нанопорошка в вакуумной камере после термовакуумного разложения ГБ и дальнейшей работы с ним в процессе технологического передела получения оксидной керамики.

Метод получения нанопорошка BeO путем лазерной абляции BeO-керамики в промышленном масштабе неприемлем, поскольку обладает малой производительностью, составляющей всего 50–80 г/сут. Наиболее реальным и безопасным методом получения нанопорошка на данный момент является химический метод дегидратации и разложения ГБ или КБ на воздухе при атмосферном давлении. При этом получается порошок BeO, имеющий микронные размеры. В этой связи разработка промышленной технологии получения нанопорошков на основе BeO, идущих на получение изделий, является особенно актуальной.

Таким образом, с учетом наличия значительного объема бериллийсодержащего сырья в РФ, возможного широкого применения изделий из BeO-керамики в современных технических устройствах необходимо сосредоточить усилия на строительстве в России завода по производству BeO-керамики.

Библиографический список

1. ***Кийко, В. С.*** Состояние сырьевой базы и необходимость производства в России керамики на основе оксида бериллия / *В. С. Кийко* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 58–60.

2. ***Кийко, В. С.*** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / *В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский.* — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — 440 с.

3. ***Беляев, Р. А.*** Окись бериллия / *Р. А. Беляев*. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.

4. ***Степанов (Дзагуто), В.*** На изумрудном руднике ищут бериллий. РФ возобновляет добычу стратегического металла / *В. Степанов (Дзагуто)* // Газета «Коммерсант». — 2017. — № 10 (190). — С. 9.

5. ***Вайспапир, В. Я.*** Бериллиевая керамика для современных областей техники / *В. Я. Вайспапир, В. С. Кийко* // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.

6. ***Андрианов, Н. Т.*** Химическая технология керамики : уч. пособие для вузов / *Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков* [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.

7. ***Кийко, В. С.*** Теплопроводность и перспективы применения BeO-керамики в электронной технике / *В. С. Кийко, В. Я. Вайспапир* // Стекло и керамика. — 2014. — № 11. — С. 12–16.

8. ***Акишин, Г. П.*** Свойства оксидной бериллиевой керамики / *Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспапир* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 10. — С. 42–47.

Akishin, G. P. Composition of beryllium oxide ceramics / *G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapir* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 5. — P. 377–381.

9. ***Ивановский, А. Л.*** Электронная структура и свойства оксида бериллия / *А. Л. Ивановский, И. Р. Шеин, Ю. Н. Макурин* [и др.] // Неорган. материалы. — 2009. — Т. 45. № 3. — С. 263–275.

10. ***Акишин, Г. П.*** Теплопроводность бериллий-оксидной керамики / *Г. П. Акишин, С. К. Турнаев, В. Я. Вайспапир* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2009. — № 12. — С. 43–47.

Akishin, G. P. Thermal conductivity of beryllium oxide ceramic / *G. P. Akishin, S. K. Turnaev, V. Ya. Vaispapir* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 6. — P. 465–468.

11. ***Кийко, В. С.*** Скорость распространения и поглощение ультразвука в керамиках на основе BeO, Al_2O_3, ZrO_2 и SiO_2 / *В. С. Кийко, Ю. И. Комоликов, Ю. Н. Макурин* [и др.] // Неорган. материалы. — 2007. — Т. 43, № 12. — С. 1510–1514.

12. ***Шеин, И. Р.*** Упругие параметры моно- и поликристаллических вюртцитоподобных BeO и ZnO: первопринципные расчеты / *И. Р. Шеин, В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин* [и др.] // ФТТ. — 2007. — Т. 49, вып. 6. — С. 1015–1020.

13. **Пат. 2326091 Российская Федерация**. Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия / Кийко В. С., Ивановский А. Л., Акишин Г. П., Макурин Ю. Н. ; заявитель и патентообладатель — ГОУ ВПО УГТУ–УПИ и ИХТТ УрО РАН. — № 2005140821/03 (045452) ; заявл. 26.12.05 ; опубл. 10.06.08, Бюл. № 19.

14. ***Кийко, В. С.*** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / *В. С. Кийко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.

15. ***Кийко, В. С.*** Прозрачная бериллиевая керамика для лазерной техники и дозиметрии ионизирующего излучения / *В. С. Кийко* // Новые огнеупоры. — 2004. — № 5. — С. 40–48.

Kiiko, V. S. Transparent beryllia ceramics for laser technology and ionizing radiation dosimetry / *V. S. Kiiko* // Refract. Ind. Ceram. — 2004. — Vol. 45, № 4. — P. 266–272.

16. ***Кийко, В. С.*** Микроструктура и электропроводность композиционной (BeO + TiO_2)–керамики / *В. С. Кийко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2008. — № 11. — С. 68–74.

17. ***Кийко, В. С.*** Композиционная (BeO + TiO_2)-керамика для электронной и других областей техники / *В. С. Кийко, А. В. Павлов* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.

Kiiko, V. S. Composite (BeO + TiO_2)-ceramic for electronic engineering and other fields of technology (Review) / *V. S. Kiiko, A. V. Pavlov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 6. — P. 687–692.

18. ***Кийко, В. С.*** Получение и теплофизические свойства BeO-керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана / *В. С. Кийко, А. В. Павлов, В. А. Быков* // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 57–63.

19. ***Kortov, V. S.*** New BeO ceramics for TL-ESR dosimetry / *V. S. Kortov, I. I. Milman, A. I. Slesarev, V. S. Kijko* // Radiation Piotection Dosimetry. Nucl. Technol. — 1993. — Vol. 47, № 1/4. — P. 267–270.

20. ***Кийко, В. С.*** Микроструктура порошка оксида бериллия в процессе технологического передела / *В. С. Кийко* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 34–41.

Kiiko, V. S. Beryllium oxide powder microstructure during production processing / *V. S. Kiiko* // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 6. — P. 656–663.

21. ***Кийко, В. С.*** Особенности термовакуумного разложения гидроксида и основного карбоната бериллия / *В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, И. Д. Кащеев* [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1987. — Т. 23, № 12. — С. 2012–2015. ■

Получено 25.03.19
© Г. П. Акишин, В. С. Кийко, 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 (А4) — 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 Exel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить оттиск своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

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, adress and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Exel diagrams), introdused into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.
  - Список ресурсов
  http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories
  - Политика в отношении исследовательских данных
  http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq
  Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.
  - DataCite https://www.datacite.org/

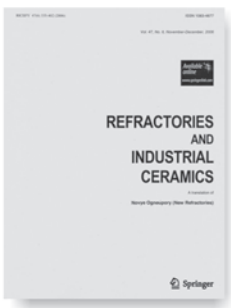
  «Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу researchdata@springernature.com. Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения.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

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.
  • **List of Repositories**
  http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories
  • **Research Data Policy**
  http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq
  General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.
  Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.
  • **DataCite** https://www.datacite.org/

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

ВНИМАНИЕ!

Springer



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 669.712:628.4.038

Possibility of obtaining high-alumina materials from industrial wastes of ceramic and refractory industry (Review)

Kascheev I. D., Zemlyanoi K.G.// New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 83--89.

The issues of obtaining aluminum oxide from man-made materials, the issues of differences in the structure, composition and properties of alumina obtained by different technological methods and the issues of providing high-alumina materials to the domestic ceramic, electronic and refractory industries are reviewed. Ref. 65.

Key words: alumina, leaching, industrial waste, raw material safety.

UDC 666.76:621.746.328-33].004.6

Repair of plates for slide gates of steel casting ladles

Chugunova I. A., Kazakov V. V., Kotenko A. A., Kvasov I. N. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 90–91.

The results of tests of the restored plates for slide gates at the Russian metallurgical enterprises are presented. The features of the physicochemical properties of the plates are established. Ill. 3.

Key words: plates for slide gates, steel casting ladle, maintainability, casting hole, secondary resources.

UDC 661.846.22:631.432.33.001.57

Obtaining highly active magnesia: modeling and experiment

Turchin M. Yu., Masalimov A. V., Smirnov A. N., Grishin I. A. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 92--95.

The results of the analysis of the thermodynamic equilibrium conditions of the carbon dioxide leaching process are presented. The mathematical model for determining the properties for the most complete extraction of magnesium oxide present in raw materials was developed on their basis. Data from laboratory studies of magnesite samples from the Satkinskoe deposit of the Chelyabinsk region confirmed the adequacy of the simulation results. Ill. 6. Ref. 19. Tab. 2.

Key words: magnesium oxide, magnesite of the Satkinsky deposit, thermomechanical enrichment, bicarbonate method of extraction, mathematical model.

UDC 553.86:66.046.512].004.12

Preparation and properties of melted zircon

Sokolov V. A., Gasparyan M. D., Bogatyreva E. V. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 96–99.

The data on the melting of zircon with the addition of glass-forming oxides are given. The structure of the synthesized materials is represented by baddeleite and glass phase, which determine the operational characteristics of the refractory. Corrosion tests of samples of melted zircon in molten aluminum alloys showed their zero wettability and minimal corrosion. The material with an less than 2 % SiO_2 was obtained when melted zircon was treated with a solution of 10 % HF. The threefold decrease in the silica content in the melting product was observed in electric arc furnace with carbothermic melting of zircon. Ill. 3. Ref. 2. Tab. 2.

Key words: zircon, electric arc furnace EDP-600M, fused cast refractories, baddeleite silica materials (BSM), carbothermic melting.

UDC 666.3:546.271]:666.762.091

Free SHS-compression method for producing large-sized plates from ceramic materials

Stolin A. M., Bazhin P. M., Konstantinov A. S., Stolin P. A., Prokopets A. D., Kovalev I. D. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 100–103.

Large-sized plates (120×80×8 and 80×40×8 mm) were obtained from a material based on titanium monoboride by the method of free SHS-compression using press equipment with a force of up to 120 kN. The structural features of the obtained materials, their physicomechanical properties were investigated, the samples were annealed in an oxidizing environment for 10 hours at 1100 ° C. Ill. 3. Ref. 8.

Key words: SHS-compression, titanium monoboride, ceramic material, high-temperature deformation.

UDC 666.3:[546.261+546.82]:66.091

Obtaining multichannel ceramics based on Ti_3SiC_2

Istomin P. V., Istomina E. I., Nadutkin A. V., Grass V. E. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 104–108.

It has been proposed to use reaction compositions for producing Ti_3SiC_2-based multichannel ceramics made up of regularly laid titanium rods and a silicon carbide ceramic material filling the space between the titanium rods. The physicochemical mechanism of formation of the multichannel structure of the resulting ceramic material has been studied. The key stage of the process is the reaction at 1360--1370 °C, as a result of which intense melting of titanium components occurs and subsequent infiltration of the silicon carbide ceramic mass with the resulting melt. In place of the original titanium elements hollow channels are formed. Ill. 5. Ref. 23.

Key words: multichannel ceramic, Ti_3SiC_2, MAX-phase, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

UDC 666.3:620.197.5]:621.794.61

Method of applying protective and electrical insulating ceramic coatings by microarc oxidation under overpressure conditions

Markov M. A., Farmakovsky B. V., Krasikov A. V., Bykova A. D., Perevislov S. N., Belyakov A. N. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 109–111.

The results of the development of the technology of electrolytic deposition of protective and electrical insulating ceramic coatings are presented. The developed technology consists in the combination of microarc

oxidation with the imposition of overpressure in a closed autoclave with the introduction of nanoparticles into the probe of the formation of coatings. Ref. 11. Tab. 1.
Key words: electrolysis, microarc oxidation (MAO), overpressure, nanoparticles, ceramic coatings.

UDC 666.3-127.091

Metal-ceramic permeable SHS-materials based on alloy-steel scale and ilmenite for cleaning exhaust gases of diesel engines

Kanapinov M. S., Kashkarov G. M., Lebedeva O. A., Novoselova T. V., Tubalov N. P., Yakovleva O. V. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 112–116.

The possibilities of obtaining porous permeable cermet SHS-materials with catalytic properties are studied. The mixture consisted of powders of steel alloy scale, concentrate of ilmenite, oxides of aluminum or chromium, the basis of the material formed the backbone of metal ceramics (Al_2O_3) and reduced iron, as well as additives of metal oxides. The resulting material is intended for the catalytic purification of exhaust gases of diesel engines, in particular, from nitrous oxide, carbon monoxide and soot. Ill. 2. Ref. 16. Tab. 2.
Key words: porous permeable cermet materials (PPCM), ilmenite (titanium-containing ore), SHS, exhaust gas cleaning.

UDC 666.3-127.7:544.023.522

Features of determining the parameters of the porous structure of ceramic materials

Kryuchkov Yu. N. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 117–121.

The methods for determining the pore volume distribution by the size of porous materials are analyzed and it is shown that the most rigorous are methods in which capillary effects do not appear. It is shown that mercury porosimetry and the method of liquid displacement by gas have a large error in the region of large pores. This is due to the percolation effect. It is proved that determining the distribution of pore volume from measurements of air flow gives too distorted results, so its use is not advisable. Ill. 2. Ref. 23. Tab. 1.
Key words: ceramic materials, structure, porosity, pore size distribution, capillary pressure, percolation effect, capillary sinuosity, pore volume.

UDC 666.3:546.62-31+546.82'261]:532.526.75

Tribological aspect in the technological quality assurance of ceramic parts

Kuzin V. V., Fedorov S. Yu., Grigor'ev S. N. // New Refractories. — 2019. — No 5. — P. 122–126.

It was established that the parameters of the grinding mode of Al_2O_3--TiC-ceramics significantly affect their tribological characteristics, the intensification of the regime leads to an increase in the tangential force and friction coefficient, the width of the friction track and the width of the wear area. Using the identified interrelations, technological recommendations for rationing the quality of ceramic parts at the design stage, which increase the operational reliability of ceramic products, have been developed. Ill. 3. Ref. 13.
Key words: Al_2O_3--TiC-ceramics, grinding mode, morphology, surface, tribological characteristics.