

Новые огнеупоры. 2019. № 7



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



С Днем

Металлурга!

7

ИЮНЬ 2019

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 15.07.19. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Шевченко Е. А., Шаповалов А. Н., Дёма Р. Р., Колдин А. В. Влияние технологических параметров плавки на стойкость футеровки дуговой сталеплавильной печи в условиях АО «Уральская Сталь».....3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Кадырова З. Р., Пирматов Р. Х., Эминов А. А. Перспективные сырьевые ресурсы Узбекистана для получения огнеупорных материалов.....8

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Баранова Т. Ф., Дьяконова И. В., Шункина Н. И., Полянский С. И., Нуртдинов Ю. Р., Горбаненко М. А. Аprobация электрокорундовых порошков фирмы «Технокерамика» при изготовлении керамических литейных форм...12

ТЕПЛОТЕХНИКА

Колесников С. А., Ким Л. В., Дудин В. Р. Экспериментальное и численное исследование формирования теплофизических характеристик углеродных композиционных материалов. Сообщение 1. Формирование теплофизических характеристик углеродного композиционного материала...19

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Комоликов Ю. И., Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Пудов В. И. Свойства керамики на основе Al_2O_3 с добавкой ультрадисперсного порошка Al_2O_3 , синтезированного электрохимическим способом.....28

Гавшина О. В., Дороганов В. А., Дороганов Е. А., Онищук В. И., Трепалина Ю. Н. Высокоглиноземистые массы на основе пластифицированных суспензий боксита...31

Красный Б. Л., Иконников К. И., Вартанян М. А., Родинов О. И. Получение пористой проницаемой керамики на основе карбида кремния для фильтрации горячих дымовых газов (Обзор).....36

Кашеев И. Д., Глызина А. Э., Финкельштейн А. Б., Шеффер А. А., Иштуганов И. Р., Павлова И. А. Неформованный теплоизоляционный материал на основе диатомита для алюминиевых сплавов.....43

Зубашченко Р. В., Кузин В. И. Получение и свойства легковесных огнеупоров на основе микропористого кальцинированного глинозема.....47

Соков В. Н. Бесшамотная теплоизоляция из самоуплотняющихся масс на основе выгорающей добавки растительного происхождения. Часть 1. Выбор выгорающей добавки растительного происхождения для самоуплотнения масс в гидравлически закрытом объеме.....51

Абдрахимов В. З. Исследование предельного напряжения сдвига состава пиррофиллит – глинистый компонент – вода при повышенных температурах.....55

ИНФОРМАЦИЯ И ХРОНИКА

Гаврик Г. Г. XVII международная конференция огнеупорщиков и металлургов (16–17 мая 2019 г.).....59

Abstracts.....69

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Shevchenko E. A., Shapovalov A. N., Dema R. R., Koldin A. V. The influence of technological parameters of smelting on the durability of the lining of an arc steel-smelting furnace under the conditions of Ural Steel JSC.....3

RAW MATERIALS

Kadyrova Z. R., Pirmatov R. Kh., Eminov A. A. Perspective raw materials of Uzbekistan for the production of refractory materials.....8

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Baranova T. F., Dyakonova I. V., Shunkina N. I., Polyansky S. I., Nurtidinov Yu. R., Gorbanenko M. A. Testing of electrocorundum powders of the company «Technoceramics» in the manufacture of ceramic molds.....12

HEAT ENGINEERING

Kolesnikov S. A., Kim L. V., Dudin V. R. Experimental and numerical study of the formation of thermophysical characteristics of carbon composite materials. Part 1. Formation of the thermophysical characteristics of the carbon composite material.....19

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Komolikov Yu. I., Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Pudov V. I. Properties of Al_2O_3 -based ceramics with the addition of ultrafine Al_2O_3 powder synthesized by electrochemical method.....28

Gavshina O. V., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Onishchuk V. I., Trepalina Yu. N. High-alumina masses based on plasticized bauxite suspensions.....31

Krasnyi B. L., Ikonnikov K. I., Vartanyan M. A., Rodimov O. I. Production of porous permeable ceramics based on silicon carbide for filtration of hot flue gases (the review).....36

Kashcheev I. D., Glyzina A. E., Finkelstein A. B., Scheffer A. A., Ishtuganov I. R., Pavlova I. A. Unshaped diatomite based heat insulating material for aluminum alloys.....43

Zubashchenko R. V., Kuzin V. I. Production and properties of lightweight refractories based on microporous calcined alumina.....47

Sokov V. N. Non-fire clay heat insulation from self-sealing masses based on burnable additives of plant origin. Part 1. The choice of burnable additives of plant origin for self-consolidation of masses in a hydraulically closed volume.....51

Abdrakhimov V. Z. The study of the maximum shear stress of the composition of pyrophyllite – clay component – water at elevated temperatures.....55

INFORMATION

Gavrik G. G. XVII International conference of refractorists and metallurgists (16–17 may 2019).....59

Abstracts.....69

К. Т. Н. **Е. А. Шевченко**¹, К. Т. Н. **А. Н. Шаповалов**¹, К. Т. Н. **Р. Р. Дёма**² (✉),
К. Т. Н. **А. В. Колдин**²

¹ Новотроицкий филиал «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Новотроицк Оренбургской обл., Россия

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

УДК 669.187.2:621.365.22.036.538

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ НА СТОЙКОСТЬ ФУТЕРОВКИ ДУГОВОЙ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОЙ ПЕЧИ В УСЛОВИЯХ АО «УРАЛЬСКАЯ СТАЛЬ»

Приведены результаты исследований влияния основных технологических параметров выплавки стали (состав шихты, продолжительность плавки и простоев печи, интенсивность окислительного рафинирования и температура металла на выпуске) на стойкость футеровки малого свода дуговой сталеплавильной печи в условиях электросталеплавильного цеха АО «Уральская Сталь». Разработаны рекомендации по оптимизации технологического и энергетического режимов плавки стали, которые позволяют продлить срок службы футеровки малого свода и снизить затраты на производство стали.

Ключевые слова: дуговая сталеплавильная печь (ДСП), футеровка ДСП, малый свод ДСП, стойкость футеровки, технологические параметры.

Одной из проблем эксплуатации дуговых сталеплавильных печей (ДСП), особенно высокомо мощных, является повышенный износ теплонагруженных элементов футеровки, таких как нижний пояс боковой стенки, расположенный против дуг, и центральная часть свода [1]. При выполнении футеровки ванны печи из качественных магнезитовых материалов и работе под вспененным магнезиальным шлаком стойкость футеровки боковых стен ДСП достигает 500 плавов и более [2–7]. Поэтому наиболее проблемным элементом в конструкции современной высокомо мощной ДСП является центральная часть свода (малый свод), работающая в условиях повышенных термических и динамических нагрузок.

Одним из путей повышения стойкости наиболее нагруженных частей футеровки стен и сводов печей является использование новых огнеупорных изделий с повышенной огнеупорностью, химической стойкостью и теплопроводностью. В электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) АО «Уральская Сталь» для повышения стойкости малого свода дуговых печей вмести-

мостью 120-т (инжиниринг фирмы SMS Demag, мощность трансформатора 95 МВ·А) постоянно ведутся эксперименты с использованием разных огнеупорных материалов. Так, в течение 2015–2016 гг. для изготовления малого свода ДСП использовали огнеупоры производителей RHI AG, Эй Джи Си Индастрис, Кералит, Pyuanyang Refractories Group Co., Ltd, БКО, Динул, Группа «Магнезит». Анализ производственных данных о работе ДСП за исследуемый период показал, что стойкость малого свода, выполненного из огнеупорных материалов разных поставщиков, изменялась по опытным периодам от 44 до 415 плавов. Причем значительные колебания стойкости футеровки отмечались при применении всех опытных огнеупоров. В таблице приведены усредненные данные о параметрах плавки по периодам эксплуатации наиболее часто используемых огнеупоров.

Кроме значительных колебаний стойкости малого свода по опытным периодам наблюдается большая вариативность параметров плавки (вид, состав и расход компонентов шихты, продолжительность плавки по периодам, шлаковый режим и режим продувки, параметры металла на выпуске). Таким образом, в условиях конкретного сталеплавильного агрегата стойкость огнеупорных элементов футеровки определяется не только эксплуатационными характеристиками применяемых огнеупоров, но и главным образом технологическими параметрами плавки.



Р. Р. Дёма
E-mail: demarr78@mail.ru

Авторами публикаций [8–15] выделяются основные технологические параметры плавки, которые существенно влияют на показатели работы ДСП и стойкость футеровки: состав шихтовых материалов, интенсивность продувки кислородом, общая продолжительность плавки и длительность простоев печи, расход добавок, температура металла на выпуске из печи, режим работы дуг. Для определения влияния технологических параметров плавки на стойкость футеровки электропечей были проанализированы производственные данные о работе ДСП АО «Уральская Сталь» за исследуемые периоды (2015–2016 гг.) испытаний различных вариантов

исполнения малого свода (см. таблицу). Всего в течение исследуемых периодов на ДСП проведено 5292 плавки при средней стойкости малого свода 204 плавки.

Из компонентов шихты в условиях АО «Уральская Сталь» наибольшее влияние на показатели плавки и стойкость футеровки оказывает расход жидкого чугуна, доля которого в составе металлошихты изменяется от 35 до 70 %. Влияние расхода жидкого чугуна на стойкость футеровки малого свода ДСП из огнеупоров всех используемых марок (усреднено по опытным периодам) показано на рис. 1. Стойкость футеровки малого свода ДСП снижается с увеличением расхода

Усредненные данные о параметрах плавки по периодам эксплуатации опытных огнеупоров малого свода ДСП

Параметр	Значения параметров* ¹ по поставщикам огнеупоров* ²			В среднем за анализируемый период
	№ 1	№ 2	№ 3	
Количество опытных периодов	7	4	5	26
Стойкость по периодам, плавки	<u>44–348</u>	<u>94–317</u>	<u>74–272</u>	<u>44–415</u>
	165	207	148	204
Интенсивность эксплуатации, плавки/сут	<u>11–23</u>	<u>13–21</u>	<u>11–22</u>	<u>7–24</u>
	18	17	16	17
Масса плавки, т	<u>120,4–135,3</u>	<u>112,4–123,8</u>	<u>114,1–130,6</u>	<u>112,4–135,3</u>
	130,0	119,9	126,0	127,2
Продолжительность плавки (без простоев), мин	<u>43,6–61,1</u>	<u>45,5–62,6</u>	<u>48,0–61,7</u>	<u>42,5–68,8</u>
	54,0	53,4	53,7	53,7
Длительность простоев, мин	<u>9,1–19,9</u>	<u>10,6–20,9</u>	<u>9,3–19,0</u>	<u>9,1–20,9</u>
	12,3	15,0	13,0	12,6
Температура перед выпуском, °С	<u>1670–1679</u>	<u>1671–1675</u>	<u>1674–1678</u>	<u>1667–1680</u>
	1675	1672	1676	1674
Перегрев на выпуске, °С	<u>140–149</u>	<u>141–145</u>	<u>144–148</u>	<u>137–150</u>
	145	142	146	144
Расход электроэнергии, кВт·ч/т	<u>147,5–261,6</u>	<u>174,9–289,8</u>	<u>196,3–248,3</u>	<u>147,5–289,8</u>
	193,9	242,6	214,3	215,0
Расход кислорода, м ³ /т	<u>48,4–63,8</u>	<u>52,2–59,8</u>	<u>52,4–62,3</u>	<u>48,4–69,1</u>
	55,2	56,5	56,4	55,7
Расход компонента шихты в завалку, т:				
чугун жидкий	<u>50,0–98,6</u>	<u>54,3–71,0</u>	<u>65,2–86,1</u>	<u>42,4–98,6</u>
	78,6	61,1	73,3	71,0
чугун твердый	<u>0,2–20,2</u>	<u>0,0–2,0</u>	<u>0,1–12,3</u>	<u>0,0–20,2</u>
	4,3	1,1	3,7	2,7
металлолом	<u>22,2–69,0</u>	<u>35,1–51,6</u>	<u>27,0–58,5</u>	<u>21,7–69,7</u>
	40,2	44,2	40,6	45,3
скрап	<u>13,2–23,3</u>	<u>11,1–26,6</u>	<u>12,0–22,1</u>	<u>9,9–28,6</u>
	17,6	15,7	16,6	16,5
брикеты ГБЖ	<u>0,0–0,0</u>	<u>0,0–19,6</u>	<u>0,0–11,0</u>	<u>0,0–19,6</u>
	0,0	9,5	2,7	2,4
доломит	<u>1,00–1,10</u>	<u>1,00–2,70</u>	<u>0,90–2,30</u>	<u>0,90–2,70</u>
	1,01	1,83	1,40	1,28
известь	<u>1,90–2,40</u>	<u>2,30–3,00</u>	<u>1,80–2,90</u>	<u>1,80–3,10</u>
	2,09	2,78	2,32	2,37
Отдано на плавку, т:				
доломит	<u>0,94–1,49</u>	<u>0,00–1,57</u>	<u>0,00–1,15</u>	<u>0,00–1,57</u>
	1,26	0,63	0,63	0,95
известь	<u>1,74–2,69</u>	<u>1,96–2,36</u>	<u>1,99–3,02</u>	<u>1,74–3,02</u>
	2,26	2,22	2,52	2,33
коксик вдувание	<u>0,09–1,23</u>	<u>0,19–1,12</u>	<u>0,16–1,26</u>	<u>0,02–1,29</u>
	0,59	0,66	0,77	0,59
коксик кусковый	<u>0,76–1,20</u>	<u>1,05–2,36</u>	<u>1,00–1,64</u>	<u>0,76–2,36</u>
	0,95	1,49	1,32	1,20
окатыши	<u>1,80–3,70</u>	<u>1,00–2,70</u>	<u>1,40–3,30</u>	<u>1,00–3,80</u>
	2,59	1,73	2,34	2,35

*¹ В числителе — интервал значений, в знаменателе — среднее значение за периоды эксплуатации футеровки малого свода.

*² Поставщики огнеупоров условно обозначены № 1 – № 3.

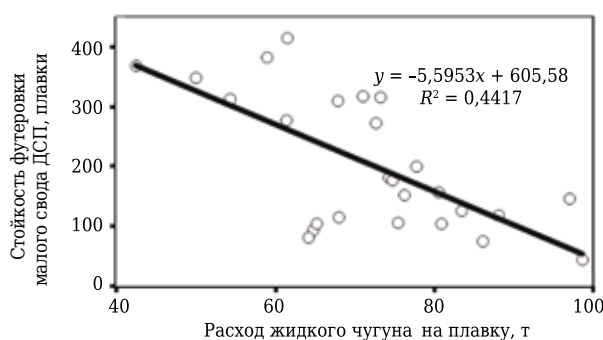


Рис. 1. Влияние расхода жидкого чугуна на стойкость футеровки малого свода ДСП

жидкого чугуна на плавку, что, очевидно, связано с повышением интенсивности окислительно-го рафинирования и температуры отходящих газов, а следовательно, и теплового воздействия на футеровку. Вариативность расхода этого компонента шихты в условиях АО «Уральская Сталь» определяется с учетом избыточных мощностей доменного цеха и конъюнктуры рынка товарного чугуна.

Другими важными показателями, влияющими на стойкость футеровки малого свода, являются общая продолжительность плавки и длительность простоев печи (рис. 2). Видно, что с ростом продолжительности плавки стойкость футеровки малого свода линейно снижается, что объясняется увеличением длительности теплового воздействия на футеровку. Для описания влияния длительности простоев, связанных главным образом с техническим состоянием оборудования, лучше подходит степенная зависимость (см. рис. 2, б), из которой следует, что футеровка малого свода наиболее интенсивно разрушается в первые 10–15 мин простоев, в течение которых резко возрастают термические напряжения.

Таким образом, условия эксплуатации и стойкость футеровки малого свода ДСП значительно определяются температурными условиями плавки, которые, в свою очередь, находятся в тесной взаимосвязи с компонентным составом шихты и режимом окислительного рафинирования. Основным окислителем, применяемым в технологии электроплавки в условиях АО «Уральская Сталь», является кислород дутья, поэтому его расход за плавку, определяемый составом шихты, существенно влияет на количество образующихся печных газов и их температуру. Анализ данных о работе ДСП за исследуемые периоды (рис. 3) показывает, что с увеличением удельного расхода кислорода, а следовательно, и общего количества образующихся в рабочем пространстве печи высокотемпературных газов стойкость футеровки малого свода линейно снижается. Таким образом, увеличение расхода (и интенсивности продувки) кислорода, приво-

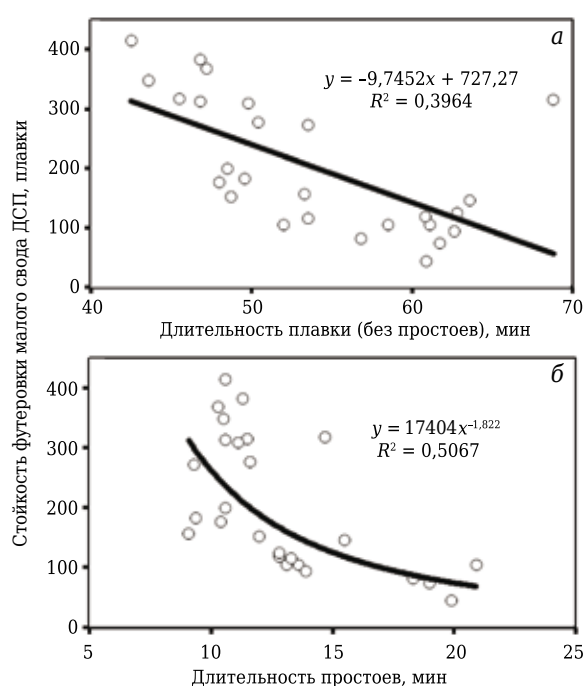


Рис. 2. Влияние общей продолжительности плавки без простоев (а) и длительности простоев печи (б) на стойкость футеровки малого свода ДСП

дящее к повышению количества печных газов и их температуры, ухудшает условия службы футеровки малого свода из-за более интенсивного термического и динамического воздействия.

Резервом снижения удельного расхода кислорода при выплавке стали в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» является переход на технологию, исключающую избыточное обезуглероживание стального полупродукта. Так, при проведении плавки по действующей технологии на выпуске из ДСП получают полупродукт с содержанием углерода от 0,02 до 0,23 % (в среднем 0,06 %) независимо от марки выплавленной стали. Такая технологическая особенность связана со скоротечностью плавки и с отсутствием прогнозных расчетов потребности в окислителях. В этих условиях для устранения завышенного содержания углерода в стальном полупродукте и нарушения ритмичности производства продукту

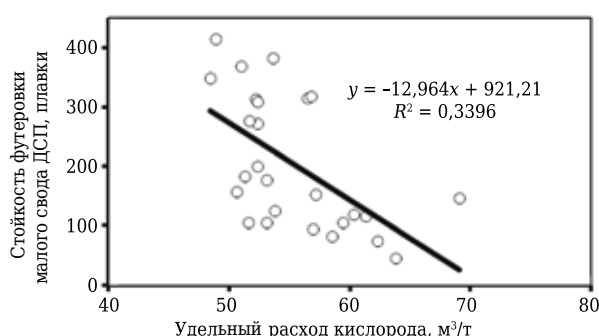


Рис. 3. Влияние удельного расхода кислорода на стойкость футеровки малого свода ДСП

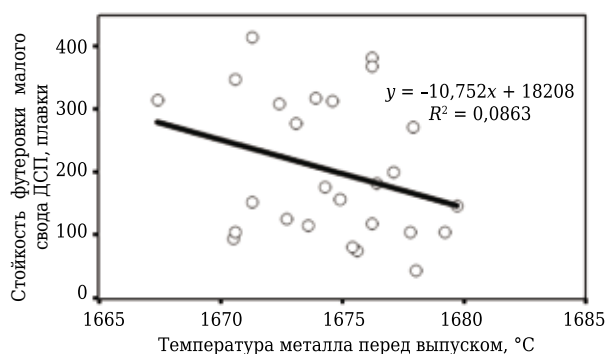


Рис. 4. Влияние температуры металла перед выпуском на стойкость футеровки малого свода ДСП

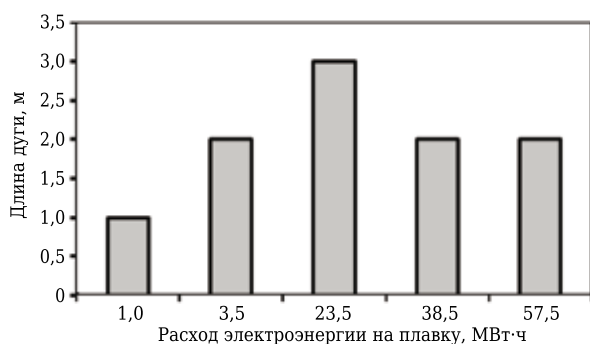


Рис. 5. Режим работы электрической дуги ДСП

металла в ДСП ведут для получения низкоуглеродистого металла на выпуске (ниже марочного на 0,05 % и более) с последующим науглероживанием в ковше при обработке в установке ковш-печь (УКП). Результат — не только повышенная окисленность стального полупродукта и высокий угар раскислителей на выпуске, но и перерасход кислородного дутья и снижение стойкости футеровки.

Следствием избыточного обезуглероживания расплава в ДСП и роста температуры его плавления является необходимость повышения температуры металла перед выпуском для обеспечения заданного перегрева, величина которого определяется технологией последующей ковшевой обработки. На рис. 4 показано влияние температуры металла на выпуск из печи на стойкость футеровки малого свода ДСП. Видно, что с повышением температуры металла на выпуске из печи стойкость футеровки линейно снижается. Это объясняется негативным воздействием электрической дуги при дополнительном подогреве металла, а также может свидетельствовать о плохом экранировании дуги вспененным шлаком.

Таким образом, установлено, что при прочих относительно равных условиях стойкость футеровки малого свода ДСП снижается с повышением доли чугуна в металлошихте, продолжительности плавки и простоев печи, расхода кислорода и температуры металла на выпуске.

Кроме этих параметров на условия службы футеровки дуговых печей существенно влияет электрический режим работы дуг. Установлено [16–20], что общепринятым режимом работы дуг, позволяющим за счет более эффективного нагрева снизить вредное воздействие на футеровку и расход электроэнергии, является работа на коротких и средних дугах при нерасплавленной шихте и переход на средние и длинные дуги при образовании жидкой ванны в течение всего окислительного периода.

Анализ электрического режима работы дуг ДСП ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» (рис. 5) показывает, что выход на среднюю дугу происходит при расходе 3,5 МВт·ч электроэнергии вместо требуемого согласно действующей технологической инструкции уровня 10 МВт·ч. Это приводит к тому, что электроды не успевают погрузиться в металлошихту и проплавить колодцы требуемой глубины, необходимые для экранирования футеровки от теплового воздействия электрической дуги. Улучшение электрического режима работы дуг и условий службы футеровки возможно только при увеличении порогового выхода на средние (и длинные) дуги до уровня энергии 10 МВт·ч, потребленной с начала плавки электроэнергии. Таким образом, для повышения стойкости футеровки малого свода ДСП в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» рекомендуется:

- ♦ придерживаться установленного в технологической инструкции электрического режима и не выходить на средние и длинные дуги раньше положенных значений затраченной электроэнергии (10 МВт·ч);
- ♦ минимизировать простои печи при общей продолжительности плавки (без простоев) в соответствии с номинальными параметрами работы ДСП от 45 до 55 мин;
- ♦ корректировать расход кислорода на плавку в зависимости от его потребности на рафинирование для устранения избыточного обезуглероживания расплава и повышения температуры его плавления;
- ♦ производить выпуск металла из печи с минимальным перегревом, необходимым для проведения последующих технологических операций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по проекту № 11.2054.2017/ПЧ в рамках государственного задания на 2017–2019 гг. (номер проекта — 11.2054.2017/4.6).

Библиографический список

1. **Поволоцкий, Д. Я.** Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д. Я. Поволоцкий, В. Е. Рошин, М. А. Рысс [и др.]. — М. : Металлургия, 1974. — 551 с.
2. **Бондаренко, И. А.** Повышение стойкости футеровки ДСП-2 при использовании обожженного магнезиально-известкового флюса в условиях ОАО

- БМЗ — управляющая компания холдинга БМК / И. А. Бондаренко, А. К. Турыгин, А. Л. Артамошин [и др.] // Литье и металлургия. — 2013. — № 4 (73). — С. 99–101.
3. **Аксельрод, Л. М.** Повышение стойкости футеровки ДСП путем использования $MgO-CaO$ флюса / Л. М. Аксельрод, М. Б. Оржех, И. В. Кушнерев // Электрометаллургия. — 2009. — № 11. — С. 9–13.
4. **Шевченко, Е. А.** Повышение стойкости футеровки дуговых сталеплавильных печей путем совершенствования шлакового режима с применением магнийсодержащих материалов / Е. А. Шевченко, А. Н. Шаповалов, Е. В. Братковский // Черные металлы. — 2018. — № 9 (1041). — С. 16–21.
5. **Buchebner, G.** Latest developments in magnesia-carbon bricks for modern electric arc furnaces / G. Buchebner, A. Hanna, K.-M. Zettl // AISTech — Iron and Steel Technology Conference Proceedings. — 2013. — Vol. 2. — P. 2583–2591.
6. **Schemmel, T.** Magnesia carbon refractories for electric arc furnaces — material properties, lining concepts and wear patterns / T. Schemmel, T. Leppkes, L. Sun // SEASIS Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute). — 2015. — Vol. 44 (1). — P. 59–64.
7. **Jansen, H.** $MgO-C$ bricks for BOF linings / H. Jansen // Ironmaking & Steelmaking. — 2007. — Vol. 34, № 5. — P. 384–388.
8. **Кудрин, В. А.** Технологические процессы производства стали : уч. пособие / В. А. Кудрин, В. А. Шишимиров. — Ростов-на-Дону : Феникс, 2017. — 302 с.
9. **Лопухов Г. А.** Применение кислорода в дуговых сталеплавильных печах / Г. А. Лопухов // Электрометаллургия. — 2005. — № 3. — С. 2–26.
10. **Бигеев, А. М.** Металлургия стали. Теория и технология плавки стали : уч. для вузов ; 3-е изд., перераб. и доп. / А. М. Бигеев, В. А. Бигеев. — Магнитогорск : МГТУ, 2000. — 544 с.
11. **Гудим, Ю. А.** Производство стали в дуговых печах. Конструкции, технология, материалы : монография / Ю. А. Гудим, И. Ю. Зинуров, А. Д. Киселев. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2010. — 547 с.
12. **Еланский, Д. Г.** Тенденции развития электросталеплавильного производства / Д. Г. Еланский // Электрометаллургия. — 2001. — № 5. — С. 3–18.
13. **Егоров, А. В.** Электроплавильные печи черной металлургии : уч. для вузов / А. В. Егоров. — М. : Металлургия, 1985. — 280 с.
14. **Некрасов, И. В.** Влияние способов интенсификации электроплавки на стойкость футеровки ДСП / И. В. Некрасов, О. Ю. Шешуков, В. С. Гуляков // Проблемы черной металлургии и материаловедения. — 2008. — № 4. — С. 82–85.
15. **Зуев, М. В.** О влиянии способов интенсификации электроплавки на стойкость футеровки ДСП-135 ОАО «Северский трубный завод» / М. В. Зуев, О. Ю. Шешуков, А. И. Степанов [и др.] // Сталь. — 2011. — № 7. — С. 46–48.
16. **Ахметов, У. Б.** Интенсификация плавления шихты в дуговых сталеплавильных печах путем оптимизации управления энергетическим режимом: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02, 05.13.06 : защищена 11.11.08 / Ахметов Урал Булякбаевич. — Магнитогорск, 2008. — 155 с.
17. **Рушино, Э.** Электродуговая печь с системой динамического автоматического регулирования фирмы Danieli / Э. Рушино, К. Бергман, С. Олунд // Электрометаллургия. — 2005. — № 8. — С. 42–48.
18. **Смоляренко, В. Д.** Энерготехнологические особенности процесса электроплавки стали и инновационный характер его развития / В. Д. Смоляренко // Электрометаллургия. — 2003. — № 11. — С. 12–19.
19. **Стомахин, А. Я.** Электросталеплавильное производство / А. Я. Стомахин // Электрометаллургия. — 2005. — № 3. — С. 35–37.
20. **Николаев, А. А.** Разработка усовершенствованной методики выбора мощности статического тиристорного компенсатора дуговой сталеплавильной печи / А. А. Николаев // Вестник Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова. — 2017. — № 3. — С. 74–94. ■

Получено 24.02.19

© Е. А. Шевченко, А. Н. Шаповалов,
Р. Р. Дёма, А. В. Колдин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ISBB 2019 — 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials

ISBB 2019

22--27 сентября 2019 г.
Ниигата, Япония

<http://www.sogalabo.jp/isbb2019/>

Д. х. н. **З. Р. Кадырова**¹ (✉), **Р. Х. Пирматов**², **А. А. Эминов**¹

¹ *Институт общей и неорганической химии Академии наук РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан*

² *АО «Узметкомбинат», г. Бекабад, Республика Узбекистан*

УДК 666.3.022:666.762.1(575.1)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ УЗБЕКИСТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследований перспективных сырьевых ресурсов Узбекистана, в частности обогащенных каолинов, бокситоподобной породы, а также высокоглиноземистых отходов газоперерабатывающей промышленности, для получения высокоглиноземистых заполнителей. Установлено, что эти сырьевые ресурсы по своим физико-химическим показателям отвечают требованиям, предъявляемым к огнеупорным материалам, применяемым в металлургических агрегатах.

Ключевые слова: *огнеупорные композиции, обогащенный каолин, бокситоподобная порода, отходы газоперерабатывающей промышленности, огнеупорные заполнители.*

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в кислородсодержащих средах в ряде отраслей, в том числе в металлургии, широко применяются высокоглиноземистые материалы, обладающие высокими огнеупорностью и коррозионной стойкостью. Для производства этих материалов используются в основном природные сырьевые породы, состоящие главным образом из минералов глинозема: бокситы, бокситоподобные породы, аргиллиты, огнеупорные глины и каолины, а также искусственно полученный минерал — глинозем и другие оксидные материалы [1–5].

В настоящей статье приведены результаты исследований физико-химических и технологических характеристик исходных сырьевых материалов, а также разработка на их основе оптимальных составов высокоглиноземистых материалов с использованием природных минеральных ресурсов и глиноземсодержащих отходов нефтеперерабатывающих отраслей Республики Узбекистан.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве сырьевых компонентов для изготовления огнеупорной композиции использованы алюмосиликатные сырьевые материалы, в частности обогащенные каолины марок АКФ-78 и АКС-30 Ангренского месторождения Ташкентской обл. и бокситоподобная порода Шерабад-

ского месторождения Сурхандарьинской обл., а также отработанный катализатор (глиноземсодержащий отход) Мубарекского газоперерабатывающего завода (МГПЗ) и Шуртанского газохимического комплекса (ШГХК) Кашкадарьинской обл. (табл. 1) [6–9]. Вещественный и фазовый составы используемых сырьевых компонентов и физико-химические характеристики опытных образцов изучали с применением химического и рентгенофазового анализов, а также традиционных методов исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время предприятие «Ангрен-каолин», занимающееся обогащением первичных каолинов Ангренского каолино-буроугольного месторождения, выпускает три марки обогащенных каолинов (АКФ-78, АКС-30, АКТ-10). Наилучшими качественными показателями характеризуется обогащенный каолин АКФ-78, отличающийся средним содержанием Al_2O_3 32–35 мас. %, содержанием Fe_2O_3 менее 1,0 мас. %, удовлетворительными формовочными свойствами: пластичностью, связующей способностью и др. Каолин марки АКС-30 в среднем содержит до 25–30 мас. % Al_2O_3 . Присутствие остаточного дисперсного кварцевого песка отрицательно отражается на керамико-технологических свойствах каолина (пластичности, связующей способности и др.). Сопоставление химического состава [10, 11] проб обогащенных каолинов АКФ-78 и АКС-30 указывает на предпочтительность использования каолина АКФ-78 для получения высокоглиноземистых масс. Каолин марки АКТ-10 является дисперсным заполнителем, представленным в



З. Р. Кадырова

E-mail: kad.zulayho@mail.ru

Таблица 1. Химический состав сырьевых компонентов

Компонент	Содержание, %, на воздушно-сухое вещество															$\Delta m_{\text{прк}}, \%$
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ	в том числе		TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	H ₂ O	CO ₂	
				Fe ₂ O ₃	FeO											
Каолин:																
АКС-30	58,51	27,00	0,72	0,72	<0,25	0,52	<0,30	0,01	1,12	0,50	0,15	0,07	1,28	0,80	0,55	11,62
АКФ-78	50,34	32,75	1,11	1,11	<0,25	0,56	<0,30	0,01	1,00	0,05	0,33	0,06	0,30	1,04	0,55	12,84
Бокситоподобная порода:																
I	46,71	35,12	2,15	1,67	0,43	1,06	<0,30	<0,01	<0,30	0,20	8,64	0,10	<0,10	0,90	<0,20	6,08
II	54,00	25,04	0,62	0,01	0,55	1,12	1,60	0,01	1,12	0,17	1,41	0,09	<0,10	1,84	0,30	14,81
Высокоглиноземистый отход:																
Мубарекского ГПЗ	1,33	90,55	0,20	–	<0,20	0,22	0,80	<0,01	<0,30	0,06	0,38	<0,01	<0,10	3,39	0,20	6,16
Шуртанского ГХК	6,00	85,28	1,60	–	<0,25	0,85	2,72	0,02	1,23	0,60	0,17	0,01	<0,10	1,06	0,20	1,42

основной массе частицами кварцевого песка с незначительной примесью остаточного каолинита, и поэтому его применение в производстве высокоглиноземистых огнеупоров не предполагается.

В составе огнеупорной шихты кроме обогащенных каолинов были использованы бокситоподобная порода Шерабадского месторождения, которая содержит более 30 мас. % Al₂O₃ и, таким образом, относится к группе основного алюмосиликатного глинистого сырья, выгодно отличающегося невысоким содержанием оксидов железа — менее 1,0 мас. %.

Для увеличения содержания глинозема в алюмосиликатной массе перспективно вовлечение в производство глиноземсодержащих отходов — отработанных катализаторов газоперерабатывающих предприятий, которые после прокаливания превращаются в особо чистый оксид алюминия — аналог технического глинозема. Этот продукт пригоден для производства корундовых, корундо-муллитовых, муллитовых и муллитокремнеземистых огнеупоров. Ежегодный объем этих отходов, направляемых в отвалы, составляет сотни тонн. Содержание Al₂O₃ в этом продукте составляет 82–90 мас. %, а после его прокаливания при 1300 °C

не менее 95 мас. %, а в некоторых случаях достигает 97,0–97,5 мас. %. Продукт прокаливания при 1300 °C представляет собой высокотемпературную форму оксида алюминия — α-корунд, т. е. готовый синтетический сырьевой компонент, пригодный для использования в производстве разных видов высокоглиноземистых огнеупоров.

Следует отметить, что спекание огнеупорных шихт с высокоглиноземистыми компонентами, в частности гидратами глинозема или техническим глиноземом, сопровождается небольшой усадкой при их обжиге, что позволяет в некоторых случаях обходиться без стадии предварительного высокотемпературного синтеза муллита [12, 13]. Методом спекания были исследованы две серии опытных композиций для получения высокоглиноземистых зернистых заполнителей огнеупорных масс. В первой серии образцы получены спеканием проб обогащенных каолинов и высокоглиноземистых отходов газоочистки, во второй — пробы бокситоподобной породы и высокоглиноземистых отходов. Состав опытных шихт для разработки состава спеченных зернистых заполнителей огнеупорных масс приведен в табл. 2.

Таблица 2. Состав опытных шихт для зернистых заполнителей огнеупорных масс, мас. %

Номер пробы	Каолин		Бокситоподобная порода		Высокоглиноземистые отходы	
	АКС-30	АКФ-78	I	II	МГПЗ	ШГХК
1	30,0	–	–	–	70,0	–
2	25,0	–	–	–	75,0	–
3	–	30,0	–	–	70,0	–
4	–	35,0	–	–	65,0	–
5	–	10,0	–	–	90,0	–
6	–	–	30,0	–	70,0	–
7	–	–	35,0	–	65,0	–
8	–	–	–	30,0	70,0	–
9	–	–	–	25,0	75,0	–
10	–	–	–	–	100,0	–
11	–	–	–	–	–	100,0
12	–	10,0	–	–	–	90,0
13	–	40,0	–	–	–	60,0
14	–	50,0	–	–	–	50,0
15	–	–	–	40,0	–	60,0
16	–	–	–	50,0	–	50,0

Известно, что в арматурном слое бетона промежуточного ковша МНЛЗ количество высокоглиноземистого заполнителя должно составлять 70–80 мас. %, валовое содержание Al_2O_3 в бетоне 60–65 мас. %; при этом в качестве связующей добавки применяют компонент с более низким содержанием глинозема. С учетом этого были составлены опытные шихты с расчетным содержанием Al_2O_3 (на прокаленное вещество) не менее 75 %. При этом следует отметить, что в торкрет-массе для рабочего слоя футеровки металлургических агрегатов валовое содержание Al_2O_3 должно быть не ниже 85 мас. %. Поскольку задача заключалась в разработке составов высокоогнеупорных плотноспеченных заполнителей с повышенным содержанием глинозема и минимальным количеством оксидов-плавней, исследовали возможность получения корундомуллитовых заполнителей путем высокотемпературного обжига самих высокоглиноземистых отходов МГПЗ и ШГХК, в том числе с обогащенным каолином марки АКФ-78.

Повышенное содержание оксидов-плавней в пробах высокоглиноземистых отходов ШГХК и шерабадской бокситоподобной породы ограничивает возможность их использования для получения заполнителей бетонов и торкрет-масс. Путем их спекания с высокоглиноземистыми отходами ШГХК были синтезированы образцы муллитового и муллитокремнеземистого составов, которые могут представлять практический интерес.

Для составления шихт огнеупорных композиций пробы гранулированных сырьевых компонентов предварительно мололи в лабораторной уралитовой шаровой мельнице, кусковые пробы бокситоподобной породы подвергали первичному дроблению, а затем помолу в шаровой мельнице. Шихты подвергали мокрому помолу до получения частиц размерами ме-

нее 0,063 мм, после чего обезвоживались на тканевом фильтре до влажности 18–22 %, при которой в металлической форме формовали брикеты в виде кубиков с ребром 30 мм. Затем после сушки брикеты обжигали в лабораторной силитовой печи со средней скоростью нагрева 10–12 °С/мин до температуры выдержки 1500 °С. Длительность изотермической выдержки 5 ч. Обожженные образцы в целом характеризовались плотной твердой текстурой, свидетельствовавшей о хорошем спекании; исключение составляла проба МГПЗ, брикеты которого имели неплотную структуру.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав синтезированных образцов представлен муллитом и корундом (пробы № 1–11), а образцов домуллитовых составов с преобладанием муллита, кварца и корунда (пробы № 12–16). Результаты определения физико-химических показателей образцов высокоглиноземистых заполнителей для огнеупорных масс приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, физико-химические характеристики ряда муллитокорундовых образцов находятся на уровне промышленных высокоглиноземистых заполнителей разного назначения, в том числе для бетонов арматурного слоя наливной футеровки металлургических ковшей. Следовательно, невысокие показатели кажущейся плотности при высоких водопоглощении и открытой пористости опытных заполнителей образцов (№ 10 и 11) с повышенным содержанием глинозема (86,5–96,3 мас. %) указывают на необходимость достижения существенно более высоких температур их спекания. При этом следует отметить, что образцы домуллитовых составов № 13–16 (59,3–68,4 мас. % Al_2O_3) характеризуются хорошей спекаемостью и по своим физико-химическим показателям могут быть рекомендованы в качестве высокоглиноземистых материалов.

Таблица 3. Физико-химические показатели опытных образцов высокоглиноземистых зернистых заполнителей

Номер состава	Содержание, мас. %			Истинная плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ				
1	20,56	76,48	0,39	2,87	5,16	2,21	21,6
2	17,38	79,81	0,36	2,93	5,27	2,29	20,8
3	18,38	78,77	0,53	3,03	3,14	2,47	18,4
4	21,21	75,85	0,59	3,01	3,08	2,44	17,9
5	6,68	90,91	0,31	3,16	14,37	2,27	28,4
6	15,47	78,33	0,82	2,94	4,51	2,37	21,7
7	17,81	75,34	0,92	2,92	4,73	2,33	20,4
8	19,19	76,26	0,37	2,95	3,72	2,26	19,6
9	16,90	79,62	0,34	2,97	3,89	2,34	18,7
10	1,42	96,37	0,21	3,28	25,69	2,16	36,2
11	6,09	86,51	1,62	3,07	15,03	2,36	29,8
12	10,71	82,15	1,59	2,89	14,47	2,30	27,3
13	25,29	68,47	1,49	2,66	4,18	2,36	19,3
14	30,38	63,65	1,47	2,59	4,07	2,31	17,8
15	27,02	65,61	1,30	2,84	4,52	2,41	18,3
16	33,35	59,34	1,19	2,77	4,48	2,22	17,4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования образцов на основе местных сырьевых ресурсов, в частности обогащенных каолинов, бокситоподобной породы и высокоглиноземистых отходов газоперерабатывающей промышленности, установлено, что на их основе можно получить высокоглиноземистые заполнители для огнеупорных материалов, в частности для промежуточных ковшей МНЛЗ. Материалы по физико-химическим показателям отвечают предъявляемым требованиям к высокоглиноземистым, муллитовым и муллитокорундовым огнеупорам.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
2. **Смирнов, А. Н.** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов и изделий в условиях трансформации требований металлургов к огнеупорной продукции : сб. науч. тр. Т. 1 / А. Н. Смирнов ; под ред. проф. А. Н. Смирнова. — Донецк : Ноулидж, 2013. — С. 5–15.
3. **Yan, W.** Lightweight corundum-mullite refractories: II, Effects of porous aggregates on the slag resistances of corundum-mullite refractories / W. Yan, Q. Chen, X. Lin [et al.] // J. Ceram. Proc. Res. — 2016. — Vol. 17, № 4. — P. 313–317.
4. **Бааске, А.** Огнеупорные материалы: разработки, тенденции, доступность / А. Бааске, Д. Дюберс, Р. Фандрих [и др.] // Черные металлы. — 2011. — № 9. — С. 32–39.
5. Химическая технология керамики и огнеупоров ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2005. — 336 с.
6. **Eminov, A. M.** Kaolin «Alliance» — new ceramic raw material. I. Investigation of chemical-mineralogical composition / A. M.

Eminov, Z. R. Kadyrova, O. S. Sarkisyan, M. I. Hujamberdiev // DVS. — 2004. — № 11. — P. 72–75.

7. **Eminov, A. M.** Kaolin «Alliance» — new ceramic raw material. II. Opportunities of enrichment kaolin «Alliance» / A. M. Eminov, Z. R. Kadyrova, O. S. Sarkisyan, M. I. Hujamberdiev // DVS. — 2004. — № 12. — P. 38–43.

8. **Хамидов, Р. А.** Определение направлений геологоразведочных и научно-исследовательских работ на алюмосиликатное, кремнеземистое и углеродистое огнеупорное сырье с учетом потребности промышленности и имеющихся геологических предпосылок / Р. А. Хамидов, В. В. Вывроец, В. Н. Шевченко. — Ташкент : Фонды ИМР, 2002. — 650 с.

9. **Кадырова, З. Р.** Исследование сырьевых ресурсов и отходов промышленности Узбекистана для производства огнеупорных материалов / З. Р. Кадырова, В. А. Бугаенко, А. А. Эминов, Б. Т. Сабилов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 4. — С. 64–67.

10. **Кадырова, З. Р.** Оптимизация шихтовых составов огнеупорных материалов с использованием муллитовой связки / З. Р. Кадырова, Р. Х. Пирматов, А. А. Эминов, Х. Л. Усманов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2017. — № 6. — С. 23–29.

11. **Eminov, A. A.** Development of composition of dinas refractory mass based on local resources of Uzbekistan / A. A. Eminov, Z. Kadyrova, R. I. Abdullaeva // J. Chem. Technol. Metall. — 2017. — Vol. 52, № 1. — P. 93–97.

12. **Osarenmwinda, J. O.** Performance evaluation of refractory bricks produced from locally sourced clay materials / J. O. Osarenmwinda, P. Chukwuemeka // J. Appl. Sci. Environ. Manage. — 2014. — Vol. 18, № 2. — P. 151–157.

13. **Nwoye, C. I.** Model for periodic analysis of the quantity of water evaporated during thermo-processing of clay designated for production of oven refractory / C. I. Nwoye, B. C. Chukwudi, P. C. Agu, C. C. Ugwuegbu // J. Miner. Mat. Charact. Eng. — 2015. — № 1. — P. 321–325. ■

Получено 05.03.19

© З. Р. Кадырова, Р. Х. Пирматов, А. А. Эминов, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2019

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

Дата 13–16 октября 2019 г.

Место Pacifico Yokohama
г. Йокогама, Япония

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



К. т. н. **Т. Ф. Баранова**¹ (✉), **И. В. Дьяконова**¹, **Н. И. Шункина**¹,
С. И. Полянский¹, к. т. н. **Ю. Р. Нуртдинов**¹, **М. А. Горбаненко**²

¹ АО «ОДК» Производственный комплекс «Салют», Москва, Россия

² ООО «Технокерамика», д. Верховье Жуковского р-на
Калужской обл., Россия

УДК 549.517.1-492.2:621.74.045

АПРОБАЦИЯ ЭЛЕКТРОКОРУНДОВЫХ ПОРОШКОВ ФИРМЫ «ТЕХНОКЕРАМИКА» ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

Исследована и разработана технология изготовления керамических форм из электрокорундовых порошков фирмы «Технокерамика» для литья деталей из жаропрочных никелевых сплавов. Порошки использованы вместо серийно применяемых на машиностроительных предприятиях электрокорундовых порошков АО «Русал». Изготовлены и апробированы литейные формы разных размеров и конфигураций внутренней полости для литья охлаждаемых и неохлаждаемых лопаток из жаропрочных сплавов. Сохранены технические свойства литейных форм; обеспечены характеристики отливок равноосной и направленной структуры в соответствии с техническими требованиями чертежа и технических условий.

Ключевые слова: электрокорундовые порошки, литейные формы, литые детали, жаропрочные сплавы (ЖС-сплавы).

Обеспечение надежности и долговечности газовых турбин при производстве газотурбинных двигателей — одна из самых трудных задач. Она решается за счет применения жаропрочных никелевых сплавов (ЖС-сплавов), содержащих дорогостоящие легирующие химически активные добавки металлов (Cr, W, Mo, Ti, Co и др.) с высокой температурой плавления. Для сокращения расходов на весь жизненный цикл двигателя необходимо постоянно улучшать и удешевлять технологический процесс изготовления его деталей (например, литых лопаток). Общая степень их надежности при повышенном давлении газа должна обеспечивать высокие температуры на выходе из процессора и входе в турбину, позволяя тем самым работать двигателю при высоких скоростях полета с увеличением дальности полета. Надежность литых лопаток зависит от их качества, которое определяется (кроме типа используемого металлического сплава) технологическим процессом литья в керамические оболочковые формы из белого электрокорунда [1]. Применяемые электрокорундовые материалы для литейных форм имеют повышенную термостойкость при высокой огнеупорности. Известно, что качество

форм определяют прежде всего по степени шероховатости внутренней рабочей поверхности, необходимой прочности материала формы для отливки каждого типа лопаток, температуре подогрева форм и степени инертности материала форм к расплавам ЖС-сплавов при ее достаточной термостойкости. Лопатки имеют сложную конфигурацию и содержат выступающие части с переходами от тонких стенок к стенкам большой толщины. Поэтому литейные формы должны обеспечивать получение качественных отливок с высокой размерной точностью.

Серийная технология [1, с. 465–475] изготовления многослойных оболочковых форм для литья по выплавляемым моделям включает семь основных операций: формование модельного блока, приготовление суспензии для керамического покрытия, нанесение слоев керамического покрытия на модельный блок, обсыпка каждого слоя и его последующая сушка, удаление модельного состава из блоков, обжиг заготовок керамических форм. Состав суспензии для нанесения керамического покрытия: гидролизат этилсиликатного связующего ЭТС-40 (ГОСТ 26371–84) и наполнитель из смеси электрокорундовых микрошлифпорошков (или из порошка дистен-силлиманитового концентрата по ТУ 14-10-017–98) с добавками (или без) других модификаторов. Все слои керамического покрытия обсыпают электрокорундовыми шлифпорошками.

Используют порошки из дорогого дефицитного классифицированного по размерам бело-



Т. Ф. Баранова
E-mail: ogmet@uecrus.com

го электрокорунда (ГОСТ 28818–90). Основным производителем электрокорундовых порошков (серийных) является АО «Русал», г. Бокситогорск; в настоящее время появился новый производитель этих порошков — фирма «Технокерамика». Технология получения электрокорундовых порошков (опытных) на этой фирме основана на плавлении металлургического глинозема Г-00 (ГОСТ 30558–98) в электродуговых печах при высокой температуре и охлаждении слитого в изложницы расплава при цеховой температуре (в АО «Русал» изложницы охлаждают проточной водой). При более длительном охлаждении в опытных слитках образуются крупные и, соответственно, более дефектные кристаллы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые легче подвергаются помолу. Электрокорундовые порошки фирмы «Технокерамика» постепенно начали применять на машиностроительных предприятиях России в технологии литья авиационных деталей из ЖС-сплавов на никелевой основе.

На предприятии «ОДК» Производственный комплекс «Салют» электрокорундовые порошки фирмы «Технокерамика» апробировали при изготовлении литейных форм для литья детали № 1 (плоская конструкция) и лопатки № 1 с равноосной структурой, а также лопатки № 2 с направленной структурой. В суспензии на основе электрокорунда вместо серийных порошков АО «Русал» использовали опытные порошки белого электрокорунда 25А фирмы «Технокерамика» F1200, F360 и F280 по ТУ 3988-075-00224450–99. Для обсыпки слоев наносимой суспензии использовали опытные порошки белого электрокорунда 25А F70 и F36 по ГОСТ 28818–90, ГОСТ Р 52381–2005.

Результаты рентгеноструктурного анализа порошков обеих фирм показали их идентичность по фазовому составу: основная фаза — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1); в некоторых партиях имеются следы высокотемпературной фазы $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. Потери при прокаливании ($\Delta m_{\text{прк}}$) серийных порошков 2,2 %, опытных 0,9 %. Кристаллы порошков показаны на рис. 1, химический состав исходных порошков приведен в табл. 2. Содержание примесных оксидов практически одинаково. Оксид кремния в серийном порошке F1200 содержится в количестве 0,15 %, в опытном 0,03 %, что, возможно, обусловлено разными условиями помола плавленного электрокорунда у обоих производителей.

Активность порошков электрокорунда обеих производителей оценивали по удельной поверхности частиц, замеряемой по воздухопроницаемости (оценка внешней поверхности частиц) на приборах типа ПСХ (табл. 3). Хотя оценка качества порошков по значению $S_{\text{уд}}$ относительная, однако она достаточная для сравнения активности зерен Al_2O_3 по их геометрии и дефектности.

Изготовление и исследование опытных оболочковых форм проводили по серийным технологическим процессам послойным методом одновременно с параллельным изготовлением форм и образцов-свидетелей из серийных порошков электрокорунда фирмы «Русал». Условия приготовления суспензий из опытных и серийных порошков были одинаковыми. Все параметры процесса изготовления суспензии согласованы с цеховой технологической инструкцией по изготовлению суспензии из серийных порошков. Суспензию из электрокорундовых порошков готовили в краскомешалке при цеховой температуре 20–24 °С при относительной

Таблица 1. Рентгенографические показатели $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$ в электрокорундовых порошках

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табличные данные [2])	F280		F360		F1200	
	серийные	опытные	серийные	опытные	серийные	опытные
3,47/50	3,44/26	3,49/44	3,47/37	3,47/32	3,47/34	3,46/35
2,55/75	2,53/62	2,56/67	2,54/64	2,55/62	2,55/61	2,54/73
2,37/30	2,36/41	2,39/44	2,37/36	2,37/39	2,38/34	2,37/36
2,08/100	2,07/100	2,09/100	2,08/100	2,08/100	2,08/96	2,08/100
1,74/50	1,73/48	1,74/57	1,74/54	1,74/49	1,74/53	1,74/50
1,59/100	1,59/96	1,6/100	1,6/92	1,6/90	1,6/100	1,6/100
1,402/40	1,4/48	1,4/58	1,4/44	1,4/48	1,4/42	1,4/42
1,37/50	1,37/61	1,37/100	1,37/57	1,37/65	1,37/70	1,37/66

* В числителе — межплоскостное расстояние, в знаменателе — интенсивность линий, мм.

Таблица 2. Химический состав электрокорундовых порошков*

Фракция	Массовая доля, %									
	Al_2O_3		Fe_2O_3		SiO_2		Na_2O		$\text{Fe}_{\text{магн}}$	
	опытные	серийные	опытные	серийные	опытные	серийные	опытные	серийные	опытные	серийные
F36	Ост.	Ост.	0,025	—	0,07	—	0,2	—	0,006	—
F70	»	»	0,022	0,02	0,04	0,03	0,2	0,2	0,007	0,007
F280	»	»	0,02	0,015	0,05	0,03	0,1	0,2	0,007	0,006
F360	»	»	0,02	0,018	0,05	0,03	0,3	0,25	0,007	0,006
F1200	»	»	0,02	0,025	0,03	0,15	0,3	0,3	0,006	0,006

* Опытные порошки исследовали методом волнодисперсного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре S4 Pioneer фирмы Bruker, серийные — на рентгенофлуоресцентном спектрометре AXIOS^{max} Advanced. «Ост.» — остальное количество Al_2O_3 в порошке.

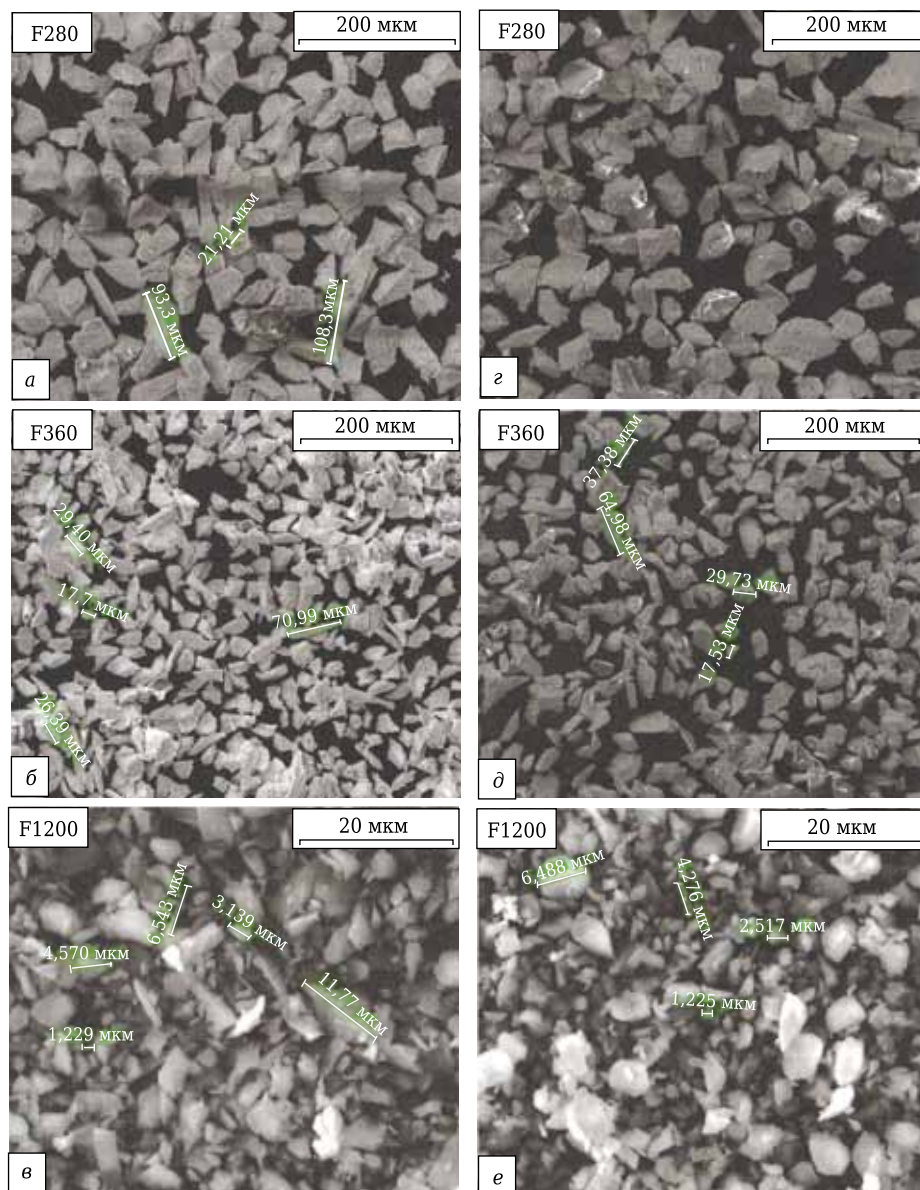


Рис. 1. Кристаллы корунда в исходных порошках АО «Русал» (а–в) и фирмы «Техно-керамика» (z–е)

Таблица 3. Удельная поверхность электрокорундовых порошков

Марка порошка	$S_{уд}$, см ² /г	Прибор
<i>Опытные порошки</i>		
F280	720	ПСХ-8П
F360	1110	»
F1200	6000	»
<i>Серийные порошки</i>		
F280	740	ПСХ-10П
F360	1350	»
F1200	6900	»

* Следует отметить, что после дробления куски электрокорундовых слитков подвергают помолу для получения дисперсных порошков разными методами: опытных — сухим способом в шаровых мельницах, серийных (как более твердых) — мокрым способом.

влажности воздуха 70 %. В качестве связующего использовали гидролизанный ЭТС-40 (гидролизат — продукт гидролиза в кислой среде) при содержании в нем 17–20 % SiO₂.

При изготовлении формы для отливки детали № 1 равновесной структуры готовили два состава суспензии. Состав базового электрокорундового наполнителя [1, с. 465] содержал смесь порошков электрокорунда, мас. %: F280 35, F360 40 и F1200 25. При формировании 1-го, 2-го, 3-го и 7-го слоев суспензия содержала базовый наполнитель. Обсыпку 1-го и 2-го слоев суспензии производили порошком электрокорунда F70. При формировании 4-го, 5-го и 6-го слоев суспензия содержала в качестве наполнителя предварительно прокаленный дистенсиллиманитовый порошок КДСП (ТУ 14-10-017–98), 3-й и последующие слои обсыпали порошком электрокорунда F36 фирмы «Технокерамика». Обсыпку каждого слоя суспензии в блоках проводили на установке с псевдокипящим слоем.

При изготовлении формы для отливки лопатки № 1 равноосной структуры использовали также два состава суспензии. В качестве связующего применяли тот же гидролизат, что и для детали № 1. Первый состав суспензии содержал электрокорундовый наполнитель из трех порошков электрокорунда с добавкой синтезированного алюмината кобальта АК-2 (ТУ 1-595-1495–2002). Его наносили на модельный блок, формируя 1-й слой. При формировании 2-го и последующих слоев использовали суспензию с тем же базовым наполнителем, но без добавок, 1-й и 2-й слои обсыпали порошком F70, последующие — порошком F36.

При изготовлении формы для отливки лопатки № 2 направленной структуры использовали тот же состав суспензии с базовым электрокорундовым наполнителем и с тем же гидролизатом.

Суспензию наносили на модельный блок, формируя 1-й и 2-й слои с последующей обсыпкой их порошком F70. При формировании 3-го и последующих слоев в состав базового наполнителя вводили 7 % алюминиевого порошка АСД-4 (ТУ 1791-007-49421776–2011). Слои обсыпали порошком F36.

Вязкость суспензий из опытных порошков при формировании 1-го слоя, как правило, составляет 60 с для форм для отливки детали № 1 и лопатки № 1 и 38 с для отливки лопатки № 2 (табл. 4). Далее каждую суспензию доводили до рабочей вязкости (по вискозиметру В-34) за счет введения добавки гидролизата. Опытные суспензии с порошками фирмы «Технокерамика» имели вязкость, близкую к вязкости серийных суспензий. Качество наносимых слоев суспензий оценивали визуально. Установлено, что при указанных (см. табл. 4) параметрах вязкости суспензий каждая из суспензий ложилась на модельный блок ровным слоем без подтеков, наплывов, комочков, посторонних включений и других дефектов. Это указывает на то, что главное требование к качеству суспензии из опытных порошков выполнено: каждая суспензия достаточно хорошо смачивает поверхность модельного блока для формирования нужного качества соответствующей отливки.

Каждый слой нанесенной суспензии с обсыпкой при изготовлении форм сушили на воздухе при цеховой температуре 20 °С не менее 20 мин, затем 1 ч в вакуумно-аммиачной камере, потом на воздухе. Визуально после сушки качество поверхности слоев не изменилось. После удаления модельного состава визуально оценивали внешнюю поверхность всех форм и внутреннюю поверхность на одной вскрытой форме для каждого вида деталей. Отмечено, что гладкость внутренней поверхности опытных форм отвечает техническим требованиям, предъявляемым к серийным формам. На внешней поверхности всех форм трещин или включений не обнаружено. Заготовки форм обжигали в печи BOSIO (Stransko PP-13) при температуре около 1000 °С с выдержкой 4 ч при некоторой корректировке параметров обжига для каждого вида форм. Параллельно были изготовлены формы для литья керамических образцов-свидетелей размерами 120×40×4 мм для определения прочности материала полученных оболочковых форм. Изготовлены также формы для литья металлических образцов для определения механических свойств отливаемых сплавов.

Таблица 5. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ керамических образцов-свидетелей к формам

Деталь	Материал формы	$\sigma_{изг}$, кг/см ² , образца-свидетеля	
		сырого	обожженного
Деталь № 1	Серийный	35–44	31–39
	Опытный	22–35	15–25
Лопатка № 1* равноосной структуры	Серийный	53–60	115–132
	Опытный	44–73	124–146
Лопатка № 2 направленной структуры	Серийный	28–32	98–133
	Опытный	54–72	190–270

* Пористость обожженных образцов-свидетелей из материала к формам для лопатки № 1: из серийных порошков 29–32 %, из опытных 24–27 %; в зависимости от состава суспензии прочность материала форм имеет достаточно широкие пределы.

Таблица 4. Вязкость суспензий разных составов, с

Формы для деталей	1-й слой	2–8-й слои
<i>Суспензии из опытных порошков</i>		
Деталь № 1	60	28–32
Лопатка № 1	60	28–32
Лопатка № 2	38	28–30
<i>Суспензии из серийных порошков</i>		
Деталь № 1	57	30–31
Лопатка № 1	57	28–32
Лопатка № 2	36	28–30

Качество внешней поверхности обожженных оболочек оценивали визуально, внутренней поверхности — на одной вскрытой форме для каждого вида деталей. Установлено, что внутренняя поверхность каждой вскрытой формы и внешняя поверхность всех форм практически полностью были удовлетворительными (рис. 2). Прочность образцов-свидетелей приведена в табл. 5. Видно, что прочность материала формы для де-

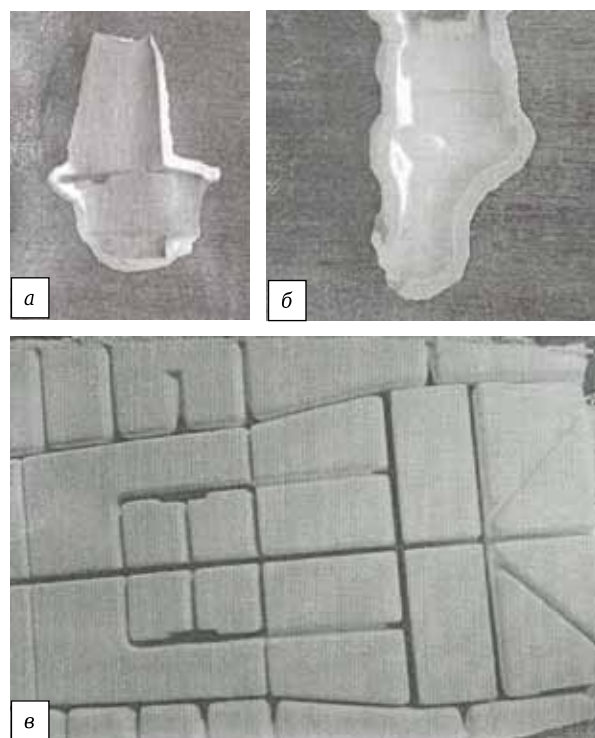


Рис. 2. Вид внутренней поверхности опытных литейных форм после обжига: а — для лопатки равноосной структуры; б — для лопатки направленной структуры; в — для детали № 1

тали № 1 достаточно низкая как у сырых, так и у обожженных образцов-свидетелей. В процессе обжига в материале форм формируется определенный фазовый состав, который обуславливает степень упрочнения формы. По результатам рентгенофазового анализа установлены основные фазы материала обожженной пробы базовой корундовой суспензии: α - Al_2O_3 , муллит, α -кристобалит. Эти фазы имеются в корундовых слоях форм. Состав слоев из суспензии с дистен-силлиманитом обусловлен его структурными изменениями при предварительном обжиге. При обжиге дистен-силлиманит (в основном дистен $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) разлагается с образованием муллита и выделением кремнезема (кремнеземистое стекло, часть которого кристаллизуется в виде α -кристобалита) при увеличении объема. Вследствие этого снижаются плотность и прочность материала (видно по разнице плотности дистена — $3,7 \text{ кг/см}^3$ и муллита — $3,23 \text{ кг/см}^3$). Такие изменения фазового состава обуславливают заметно низкую прочность форм в обожженном виде.

Прочность материала форм для лопатки № 1 с равноосной структурой на опытных образцах сравнима с прочностью материала серийных образцов. Фазовый состав 1-го слоя формируется из основной базовой корундовой суспензии с добавкой порошка алюмината кобальта (модификатора) и включает α - Al_2O_3 , CoO (возможно, Co_3Al_2), алюминат кобальта, β -тридимит. В остальных слоях фазовый состав соответствует составу материала базовой суспензии: α - Al_2O_3 , муллит, α -кристобалит (разные модификации кремнезема), незначительное содержание кремнеземистой стеклофазы.

Прочность керамических образцов материала литейных форм для лопатки № 2 с направленной структурой из опытных электрокорундовых порошков значительно выше, чем из серийных. В процессе обжига алюминий из порошка АСД, окисляясь, превращается в аморфную форму Al_2O_3 , которая соединяется с SiO_2 из гидролизата, образуя муллит. Общее количество стеклофазы в материале формы достаточно низкое. С учетом большей дефектности кристаллов опытного электрокорунда рассматриваемый материал форм лучше спекается и значительно упрочняется. В технологических условиях обжига формируется стабильная структура материала формы, который работоспособен в дальнейшем при высоких температурах перегрева сплава ЖС26-ВИ.

Апробация изготовленных форм проведена в заводских условиях по серийной технологии литья деталей из ЖС-сплавов ВЖЛ-12У, ЖС6У-ВИ, ЖС26-ВИ. При высокой температуре расплавленного металла с учетом влияния конфигурации полости форм на степень турбулентности его потока качество отливок зависит от

процесса разрушения внутренней поверхности формы потоком заливаемого расплава. В момент заливки в материале формы нарушаются адгезионные связи между наполнителем и связующим (между основными фазами), что является причиной возникновения дефектов в лопатках.

Детали (деталь № 1, лопатки № 1 и 2) отливали в опытных и серийных формах с параллельным литьем образцов для определения механических свойств. Формы для лопаток перед плавкой нагревали до 1050 – 1065°C в зависимости от типа деталей. Масса заготовок сплава для лопаток составляла $7,8 \text{ кг}$, для детали № 1 $9,2 \text{ кг}$. Лопатки направленной структуры из сплава ЖС26-ВИ отливали на литейной установке УВНК-8П. Нагрев формы был более жесткий, чем при литье равноосных лопаток: до 1640°C с выдержкой 20 мин . Температура перегрева расплава выше 1640°C , слива 1540°C . Равноосные лопатки из сплава ЖС6У-ВИ отливали на установке УППФ-3М с перегревом сплава до 1550°C и сливом при 1540°C , соответствующие температуры при выплавке детали № 1 из ВЖЛ12У-ВИ 1640°C и 1570°C .

Все отлитые лопатки прошли визуальный, рентгеновский, а также капиллярный люминесцентный контроль на металлургические дефекты. Основные виды дефектов опытных и серийных лопаток практически одинаковы: засор, недолив/неспай, положение тангенциального канала (очень редко). Количественные значения дефектов практически одни и те же. Например, из 24 лопаток направленной структуры забракованы 4 лопатки (2 — засор, 2 — микроструктура), из 27 лопаток равноосной структуры — 5 лопаток (2 — засор, 3 — недолив/неспай, неправильное положение тангенциального канала).

Предварительная оценка шероховатости поверхности отливок лопаток в доступных зонах проведена после удаления стержней и первой обдувки. Установлено, что шероховатость поверхности опытных и серийных лопаток имеет близкие значения. У лопатки направленной структуры: для опытных шероховатость $3,87$ – $4,82 \text{ мкм}$, для серийных $3,34$ – $5,37 \text{ мкм}$; у лопатки равноосной структуры: для опытных шероховатость $5,89$ – $5,93 \text{ мкм}$, для серийных $5,63$ – $6,13 \text{ мкм}$. Шероховатость опытных деталей № 1 с равноосной структурой заметно ниже, чем у серийных. Прочность образцов сплавов соответствует требованиям технических условий (ТУ) (табл. 6).

На двух отливках от каждой отлитой партии деталей проведены операции контроля геометрии внутренней полости на основе ее разметки после вскрытия. Установлено, что геометрические размеры детали № 1 соответствуют требованиям ТТ чертежа. На основе разметки внутренней полости лопаток равноосной структуры из ЖС6У-ВИ и лопаток № 2 направленной

Таблица 6. Механическая прочность выплавленных образцов

Сплав	Кратковременная прочность, кг/см ² , образцов			Длительная прочность, ч, образцов		
	опытных	серийных	ТУ	опытных	серийных	ТУ
ЖС6У-ВИ	111,2	111,1	>85	40	40	Не менее 40
ЖС26-ВИ	108,4	93,2	>85	40	40	Не менее 40

структуры из ЖС26-ВИ показано соответствие требованиям ТТ чертежа.

Для контроля контура лопаток по сечениям отливки разрезали на плазы (лопатка № 1 по семи сечениям, лопатка № 2 по пяти). Во всех сечениях контур наружной поверхности и внутренней полости соответствовал допуску ТТ чертежа. Определена глубина растрыва по карбидам внутренней полости отливок после удаления из них керамических стержней. Для лопаток № 1 она составила 5–10 мкм, для лопаток № 2 10–15 мкм, что соответствует требованиям ТТ чертежа и технических условий. Плотность литья отливок, как и глубина растрыва внутренней полости, определена металлографическим анализом. Плотность литья отливок деталей № 1 и лопаток равноосной

структуры соответственно из сплавов ВЖЛ-12У и ЖС6У-ВИ удовлетворительная (рис. 3, 4). Результаты спектрального анализа образцов, отлитых параллельно с деталями, показали соответствие химического состава отливок составу отливаемых сплавов (нормативный документ ОСТ 1-90126–85). Плотность литья у лопаток направленной структуры также удовлетворительная (рис. 5). Химический состав отливок соответствует требованиям технических условий сплава ЖС26-ВИ.

Таким образом, отливки деталей из ЖС-сплавов, выплавленные в литейных керамических формах из электрокорундовых порошков фирмы «Технокерамика», соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к авиационным деталям газотурбинных двигателей.

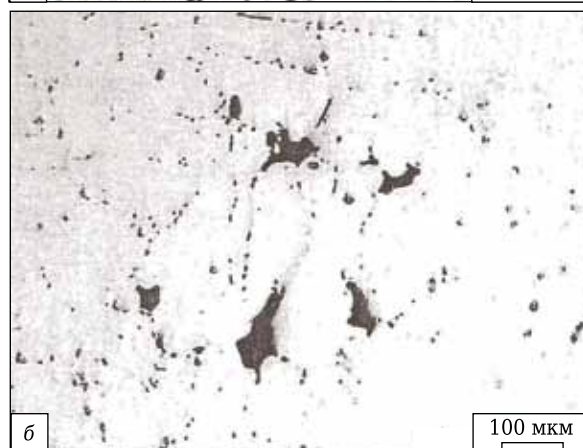
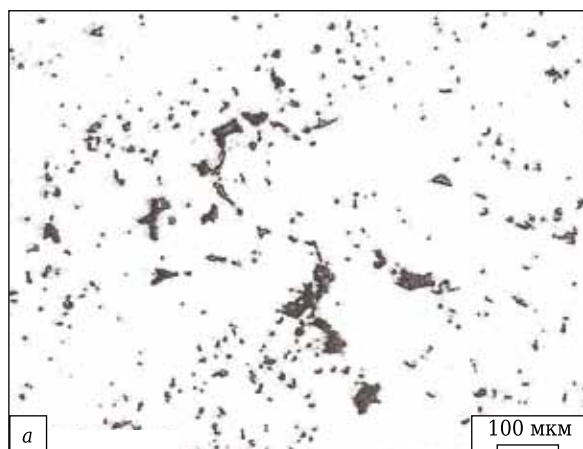


Рис. 3. Микроструктура в исследуемых зонах детали № 1 равноосной структуры: а — продольное сечение; б — поперечное сечение

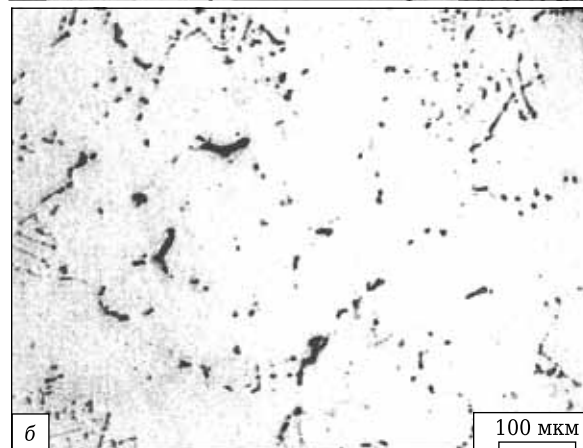
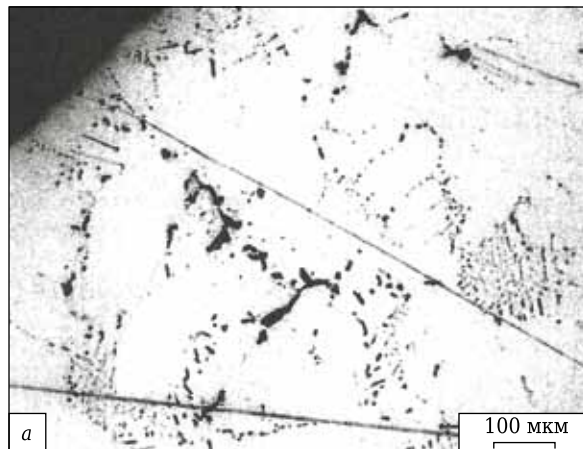


Рис. 4. Микроструктура материала лопаток равноосной структуры из сплава ЖС6У-ВИ: а — опытная лопатка; б — серийная лопатка

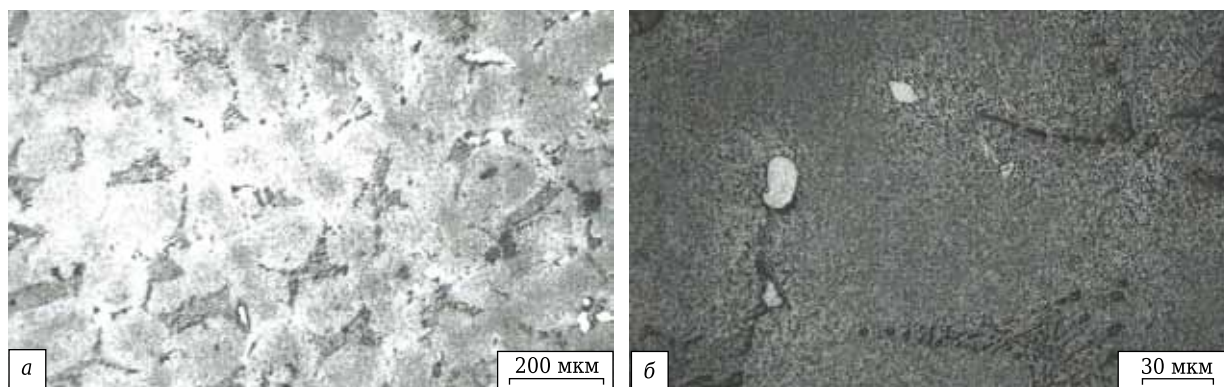


Рис. 5. Микроструктура материала опытной лопатки направленной структуры из сплава ЖС26-ВИ (после травления): а — $\times 100$; б — $\times 500$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные принципы технологии изготовления многослойных оболочковых литейных форм по выплавляемым моделям из суспензий на основе гидролизованного этилсиликата и электрокорундового наполнителя были исполнены при применении электрокорундовых порошков фирмы «Технокерамика» вместо серийно используемых электрокорундовых порошков АО «Русал». Разработана технология изготовления форм разных размеров и конфигураций их внутренней полости для литья охлаждаемых и неохлаждаемых лопаток из ЖС-сплавов.

Сохранены технологические параметры серийного процесса изготовления литейных форм и технические свойства форм; обеспечены характеристики отливок деталей равноосной и направленной структуры в соответствии с требованиями чертежа и технических условий на

отливки из ЖС-сплавов. Химический состав отлитых деталей из сплавов ЖС6У-ВИ и ВЖЛ12У-ВИ соответствует требованиям нормативного документа ОСТ 1-90126-85, а деталей из сплава ЖС26-ВИ — требованиям ТУ 1-92-177-91.

Библиографический список

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей. Сплавы. Технологии. Покрyтия ; под общ. ред. проф. Е. Н. Каблова. — М. : Наука, 2006. — 635 с.
2. **Миркин, Л. И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу кристаллов / Л. И. Миркин. — М. : Изд-во физ.-мат. лит-ры, 1961. — 850 с. ■

Получено 14.02.19

© Т. Ф. Баранова, И. В. Дьяконова,
Н. И. Шункина, С. И. Полянский,
Ю. Р. Нуртдинов, М. А. Горбаненко, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Held under the patronage of His Royal Highness Prince Khalifa bin Salman Al Khalifa, The Prime Minister of the Kingdom of Bahrain



عربال
arabal
ARAB INTERNATIONAL
ALUMINIUM CONFERENCE



Hosted by
alba
Aluminium
for the world

19-21 ноября 2019 г. Манама, Бахрейн

Shaping the future of Aluminium in the Arab Region

23-я Арабская международная конференция по алюминию




www.arabal.com

Д. т. н. С. А. Колесников (✉), Л. В. Ким, В. Р. Дудин

АО «НИИГрафит», Москва, Россия

УДК 666.762.81:620.22-419.8]:621.3.035.2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Сообщение 1. Формирование теплофизических характеристик углеродного композиционного материала

Приведен анализ механизма теплопередачи в объеме углерод-углеродных композиционных материалов. Опытным путем установлено, что однородное тепловое состояние формируется на глубине до 20 структурных ячеек композита. Выявлена характерная слоистая структура пористости материала в форме пор – трещин, показана величина снижения теплопроводности образцов при их разделении на части. Установлено, что процесс охлаждения горячего стержня армирования в углеродном веществе композита определяется в меньшей степени эффективной теплопроводностью в трансверсальном направлении параллельного пучка волокон в одномерно-армированном стержне, а в большей степени — контактными тепловыми сопротивлениями по границам пор – трещин при теплопроводности воздуха в трещине около 0,3 Вт/(м·К).

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ), стержень армирования, филаменты армирования, углеродная среда (матрица КМ), поры в матрице, поры расслоения.

ВВЕДЕНИЕ

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) содержат углеродные компоненты разной кристаллической структуры, различающиеся надмолекулярной структурой и схемой армирования. Их сочетание создает широкий спектр технических возможностей при изготовлении высокотемпературных огнеупорных конструкций [1, 2]. Армирующие углеродные волокна, пронизывающие весь объем деталей, являются основным фактором формирования упругих и термических свойств материала. В публикации [1] приведены результаты исследования теплофизических характеристик ряда углеродных волокон на основе различных синтетических прекурсоров. Показано, что теплопроводность волокон из полиакрилонитрила в противоположность конструкционному графиту возрастает с повышением температуры до 2000 К. Дисперсная углеродная матрица, напротив, отличается снижением в несколько раз теплопроводности в широком интервале температур. При этом температуропроводность снижается в еще большей степени за счет роста удельной

теплоемкости углеродных материалов при высоких температурах [2]. В публикации [2] приведен справочный материал на этап разработки УУКМ на основе пиролитических матриц из неграфитирующихся коксов фенолоформальдегидных смол и пиролитического углерода. В настоящее время наиболее ответственные высокотемпературные узлы, как правило, изготавливают с применением углеродных графитирующихся матриц на основе кокса каменноугольных пеков.

В статье [3] теплопроводность углеродного композита увязывают в единую модель с учетом свойств углеродного волокна, углеродной матрицы, пористости и теплофизических свойств интерфазного слоя и газовой среды. Разработанная модель дает возможность оценить изменение теплофизических свойств УУКМ в вакууме или воздушной среде. Для таких материалов авторами настоящей статьи ранее [4, 5] была предложена структурная модель формирования уровней теплопроводности УУКМ с учетом свойств углеродных веществ армирующего наполнителя, углеродной матрицы и схемы армирования. В результате на основе расчетной модели показано, что в УУКМ, армированных высокомодульными углеродными волокнами, обладающими высокой теплопроводностью, температура рабочей поверхности огнеупорной конструкции может быть неоднородной. Размер неоднородности и



С. А. Колесников

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru

время ее существования определяются температурной проводимостью фрагментов структурной ячейки и длительностью экспозиции. Неоднородность температурного поля по поверхности может приводить к развитию характерной микрогеометрии поверхности и влиянию на механизм взаимодействия рабочей поверхности детали с газовой средой.

Пример подобного технологического решения описан в публикации [6], в которой показана перспективность теплофизического конструирования высокотемпературных узлов из УУКМ за счет изменения объемного содержания стержней армирования в направлении воздействия внешних тепловых потоков. Вторым эффективным приемом показано применение высокотеплопроводного углеродного волокна из каменноугольного пека в направлении воздействия теплового потока [6]. В остальных направлениях армирования используется углеродное волокно из полиакрилонитрила с относительно меньшими теплопроводностью и температуропроводностью. Более высоко-модульные углеродные волокна из каменноугольного пека имеют еще меньшие значения ТКЛР до 1000 К. Еще одним примером теплофизического конструирования огнеупорных конструкций является механическое интегральное совмещение в конструкции одномерно- и многомерно-армированных элементов из углеродных композитов [7]. Все эти примеры базируются на реализации дискретно-гетерогенного механизма прогрева поверхности многомерно-армированного УУКМ при ее высокоскоростном нагреве.

УУКМ на основе углеродных коксовых матриц из каменноугольного пека характеризуются высокой жаростойкостью, что предопределяет их выбор в лазерной технике в качестве современных защитных материалов [8]. Стендовые испытания подтвердили ожидаемые уровни жаростойкости и огнеупорности. Максимальная плотность мощности энергетического потока на всех образцах поддерживалась постоянной и составляла около 22 кВт/см². Температуру светящейся точки на образцах измеряли пирометром, а температуру холодных частей образцов фиксировали термопарой. Максимальная температура на рабочей поверхности образцов составляла до 2200 К, длительность воздействия — несколько сотен секунд. После испытаний поверхности образцов сохранились целыми. Выявленная особенность углеродных материалов значительно влияет на долговечность деталей в высокотемпературной среде; в еще более высокотемпературной области температуропроводность в несколько раз снижается. В результате скорость прогрева в области высоких температур (2000–2300 К) ниже, чем в области относительно невысоких (до 1300 К).

Локализация участков относительного перегрева рабочих поверхностей в гетерогенном УУКМ с существенным различием теплофизических свойств компонентов привлекает все большее внимание при прогнозировании работоспособности углеродных деталей. Выступающие шероховатости и дефекты поверхности (некоторые размерами несколько миллиметров) в скоростном потоке могут приводить к местному перегреву их кромок до 2800 К при средней температуре поверхности детали 1800–2000 К [9]. Геометрия, структура и состав рабочей поверхности изделия становятся важными факторами сохранения его работоспособности. Долговечность рабочей поверхности огнеупорного изделия определяется уровнем температуры и изменением механизма ее деградации (например, для углеродных поверхностей окисление $\rightleftharpoons$ термодеструкция $\rightleftharpoons$ сублимация).

В последнее время в связи с расширением областей применения УУКМ в высокотемпературной технике появляется все больше работ с усиленным вниманием к влиянию структурных особенностей УУКМ на их теплофизические свойства. Так, такие макрохарактеристики, как термopрочность, окислительная стойкость рабочих поверхностей исследуются на фоне управления гетерогенной структуры УУКМ [10]. При этом показано, что вариация стойкости углеродных поверхностей может зависеть на один – два порядка величины при вариации строения материала при практически неизменной его химической структуре. В ряде последних работ [11] исследуют свойства стержней армирования с углеродной матрицей из пеков, которые в отличие от ранних работ [1, 2] рассматривают в качестве первичных структурных элементов многомерно-армированных УУКМ.

Современное моделирование уровня теплофизических характеристик объемно-армированных УУКМ основывается на дискретной природе формирования теплового состояния рабочих поверхностей углеродных материалов, что, соответственно, определяет долговечность этой «зернистой» поверхности. Так, авторы статьи [12] моделировали теплопередачу в ортогональной трехмерной структуре из стержней, состоящих из углеродных волокон. Модель теплопередачи состояла из учета следующих одновременно происходящих процессов: теплопередачи по стержню армирования, переизлучения в поровом объеме и кондуктивной теплопередачи в объеме матрицы в зонах контакта стержней между собой. Расчет в соответствии с моделью показал, что при скоростном нагреве внутреннее переизлучение на расстоянии от горячей поверхности в 5 слоев армирования может обеспечить прогрев от температуры 2273 К только до 872 К. Благодаря высокой температуропроводности вдоль волокна выступающие торцы стерж-

ней нагреваются до 2273 К, а трансверсальные стержни в первом ряду от горячей стенки имеют температуру не выше 1923 К. Причем глубина распространения теплового градиента от поверхности (2273 К) до 1223 К составляет не более шести диаметров стержней армирования.

Цель настоящей работы — исследование масштабного эффекта в формировании теплофизических свойств УУКМ различных видов армирования, анализ закономерности прогрева материала детали, численное моделирование теплового поля в объеме УУКМ на основе решения нестационарной задачи теплопроводности.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальной базой настоящего исследования служила совокупность армированных УУКМ [13]. Основными фрагментами технологии изготовления высокоплотных УУКМ являются до пяти последовательных процессов изостатической карбонизации, получившей в иностранной литературе обозначение «high pressure– high temperature» [14]. Базовый статистический объем контроля теплофизических характеристик получен на заготовках, представляющих собой толстостенные кольца [15]. Структура армирования и вид углеродной матрицы испытанного материала описаны в патенте [16].

Методика определения плотности, удельной теплоемкости, температуропроводности, а также теплопроводности графитов и УУКМ в интервале 1200–3000 К описана в статье [5]. Температуру углеродных поверхностей определяли с помощью бесконтактных пирометров оптического (800–3000 °С) типа «Проминь» с погрешностью до 3 % и инфракрасного (700–2200 °С) типа С-500.7 с погрешностью 1,0 %.

Определение теплопроводности при (300±10) К

Схема измерения теплопроводности показана на рис. 1. Сущность метода заключается в измерении величины теплового потока, пропускаемого через испытуемый образец 1, и возникающего при этом перепада температур между рабочими поверхностями 2 образца 1. Установка для определения теплопроводности состоит из термостатируемой камеры 3, в которой находится медный термостатируемый теплоприемник 4 и охлаждаемый водой цилиндрический корпус 5. На блоке нагрева 6 с помощью дифференциального термоэлектрического термометра 7 устанавливают температуру регулирования от 20 до 30 °С. Разность потенциалов на концах дифференциального термоэлектрического термометра измеряют микровольтметром (класс точности 0,005). Предельная относительная погрешность измерения теплопроводности не более 10 % при доверительной вероятности $P = 0,95$ с учетом предельной относительной погрешности теплопроводности.

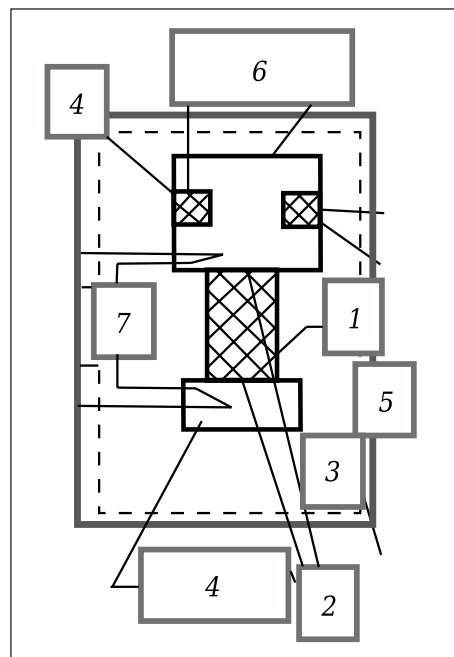


Рис. 1. Схема измерения теплопроводности

Исследование структуры УУКМ методом рентгеновской томографии

Микроструктуру УУКМ исследовали на основе изображений, реконструированных методом объемной рентгеновской томографии образцов на micro-CT SkyScan 1172 фирмы Bruker с разрешением 3,84 мкм/пиксель цифрового изображения. В основе метода лежит восстановление пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в плоском слое объекта исследования на основе компьютерной математической обработки теневых проекций, получаемых при просвечивании образца рентгеновским лучом в различном направлении вдоль исследуемого слоя [17]. Исследовали фрагменты размерами, достаточными для помещения в область рабочего столика томографа (100 мм), внутри которых отсутствовало механическое разрушение.

Исследование скорости деградации поверхности УУКМ в высокоэнергетическом потоке

Образцы материала были подвержены воздействию лазерного излучения. Параметры энергетического воздействия: длина волны λ 1,06 мкм; максимальный диаметр пятна контакта около 28 мм; при диаметре пятна на образце до 10 мм мощность при пуске достигала последовательно на каждом пуске 1270–6370 Вт/см², при диаметре пятна на образце до 5 мм — на каждом пуске 5090–24480 Вт/см²; длительность воздействия лазерного потока во всех опытах 45 с. После экспозиции измеряли глубину каверны в материале в зоне пятна контакта с лучом лазера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Схема испытания при лазерном воздействии и поверхность некоторых образцов после испытаний показаны на рис. 2. Общий вид воздействия светового пучка показан на рис. 2, а. В момент пуска на 1–3 с в результате деградации углеродной матрицы формировалось пыльное облако углеродной взвеси. После испытаний в окружности пятна наблюдалось отсутствие углеродной матрицы из перекрестий стержней армирования (см. рис. 2, б). Такой характер деструкции композитного материала при высокоэнергетическом потоке был прогнозирован ранее [8]. На рис. 2, в показана яркостная структура поверхности исследованного армированного композиционного материала в процессе нагрева примерно до 10 с при мощности энергетического потока 6370 Вт/см^2 . Гетерогенная поверхность УУКМ не имеет одинакового уровня прогрева. К этому моменту относительно в наибольшей степени прогрелись стержни армирования, расположенные параллельно наружной поверхности.

При испытании начиная от мощности энергетического потока около 5000 Вт/см^2 на поверхности образца оставался заметный темный четкий след окисления воздухом. Начиная от мощности 15290 Вт/см^2 в образце появлялась воронка диаметром менее диаметра пятна свечения и глубиной от $0,0012 \text{ м}$ при меньшем уровне мощности потока и до $0,0035 \text{ м}$ при максимальной мощности примерно до 25000 Вт/см^2 . По краю воронки формировался валик из конденсированного

углерода. Очевидно, температура поверхности при этом достигала температуры сублимации углеродного материала.

Как видно, определяющим на поверхности материала является поток тепла по дискретным проводникам — стержням армирования. Часть стержней (краевые стержни армирования) высвечиваются на поверхности с достигнутой температурой на сотни градусов выше, чем на ближайших участках. Относительно активными акцепторами энергии в первую очередь служат фрагменты, выступающие из объема композита. Тепло по длине стержня (в направлении армирования) передается намного быстрее, чем в трансверсальных направлениях, и не усредняется с внешней поверхностью в ближайшем ареале даже до 10–15 с.

При охлаждении эти фрагменты структуры — ранее первичные акцепторы энергии (краевые стержни на поверхности) — первыми теряли высокую температуру (на рис. 2 не показано). Причинами этого, вероятно, являются их относительно малая масса и, соответственно, низкое теплосодержание. При скоростной съемке было также отмечено, что белая зона (относительно более нагретая) медленнее распространяется на относительно менее нагретую желтую зону, чем желтая зона на красную, еще менее нагретую. Вероятно, средняя температура объема материала в разных его зонах повышается не только за счет перемещения теплового фронта от лобовой поверхности, но и за счет передачи тепла по стержням армирования X , Y и R . Размер стержней и других фрагментов поверхности ($\sim 0,0012 \text{ м}$) абсолютно мал для идентификации различий их температуры при измерении известными промышленными оптическими приборами.

На рис. 3 показана структура материала, полученная методом рентгеновской томографии. Экспериментально установленная общая пористость образца около 5 %. Рентгеноматричный метод исследования внутренней структуры материала позволяет наблюдать ее строение без разрушения поверхности. В данном случае поле зрения структуры рентгеновской томограммы показывает одно из сечений детали. В плоскости наблюдения расположены стержни армирования, которые можно обозначить в любом порядке как X и Y . Стержни в той же плоскости, обозначаемые как R , в поле сечения глубиной до 10 мкм не попали. Сечения стержней направления Z , расположенные перпендикулярно условной плоскости $X - Y - R$, выглядят окружностями. Каждый из них представляет собой одномерно-армированный УУКМ.

Видно, что ячейка УУКМ состоит из перекрещивающихся прямоугольных параллелепипедов, содержащих однонаправленные стержни из углеродных филаментов. Диаметр филаментов углеродного волокна менее 8 мкм, диаметр стержня

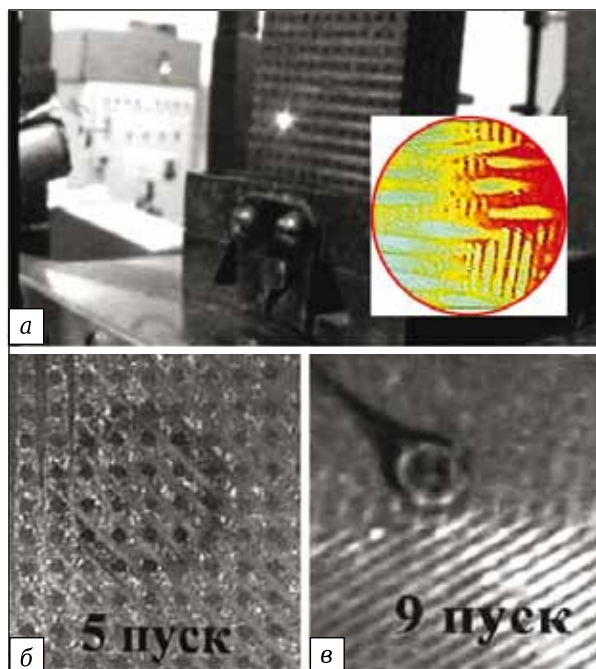


Рис. 2. Схема испытания (а), поверхность образца УУКМ после 15-с воздействия энергетического потока мощностью $\sim 6370 \text{ Вт/см}^2$ (б) и на 10-й секунде в энергетическом потоке мощностью $\sim 20380 \text{ Вт/см}^2$ (в)

(0,0012±0,0002) м. Остальной объем прямоугольной ячейки заполнен углеродной матрицей. Наиболее крупный ее объем в форме куба находится на перекрестье ячеек. Практически по всей длине поля наблюдения до 15 мм продольные стержни на значительной длине разделены трещинами термического происхождения.

Как показано в статье [5], теплопроводность материала в основных направлениях развития теплового потока можно рассчитать по аддитивности по схеме преодоления термических сопротивлений. В структуре объема УУКМ на рис. 3 выделено несколько направлений для продвижения тепловых потоков в объем материала детали, которые могут приводить к неоднородному температурному состоянию. В продольном направлении стержня армирования расчетный уровень теплопроводности λ находят из выражения

$$\lambda_{\text{арм.ст}} = \lambda_f V_f + \lambda_{\text{матрицы}} V_{\text{матрицы}} (1 - V_{\text{пор}}), \quad (1)$$

где индекс f — относится к армирующему волокну; V — объемное содержание компонентов и пор (трещин).

Ранее [5] на отдельных образцах диаметром 10 и высотой 15 мм при 300 К получены значения λ 114,0, 124,5, 120,9, 118,3 и 117,0 при среднем значении 119,0 Вт/(м·К). В направлении, поперечном жгуту армирования, эффективная теплопроводность λ заметно снижается из-за контактных термических сопротивлений на границах пор согласно выражению

$$\lambda_{\text{эффективная}} = \frac{h_6 + h_{\text{поры}}}{\frac{h_6}{\lambda_{\perp}} + \frac{h_{\text{поры}}}{\lambda_{\text{воздуха}}}}, \quad (2)$$

где $\lambda_{\perp}$ и $\lambda_{\text{воздуха}}$ — теплопроводность соответственно для стержня армирования в поперечном направлении и для воздуха в объеме поры; h_6 — толщина стержня армирования; $h_{\text{поры}}$ — толщина поры.

При толщине детали несколько десятков миллиметров можно ожидать заметного влияния толщины на эффективную теплопроводность за счет попадания нескольких рядов полос пор (трещин, см. рис. 3) на пути теплового потока от внешней горячей поверхности. Оценку процесса торможения теплового потока в объем материала провели экспериментально и численно: на первом этапе при измерении эффективной теплопроводности на образцах различной толщины, на втором этапе из образцов меньшей толщины набирали макрообразец одинаковой общей толщины. Исследовали уровни эффективной теплопроводности образцов одинаковой общей толщиной для совокупностей 20 или 10 мм. При одинаковой общей толщине образцы набирали в различных сочетаниях из шайб толщиной каждая 2, 3, 5, 10 и 20 мм. Результаты измерения зависимости эффективной теплопроводности от толщины образцов из материалов различных

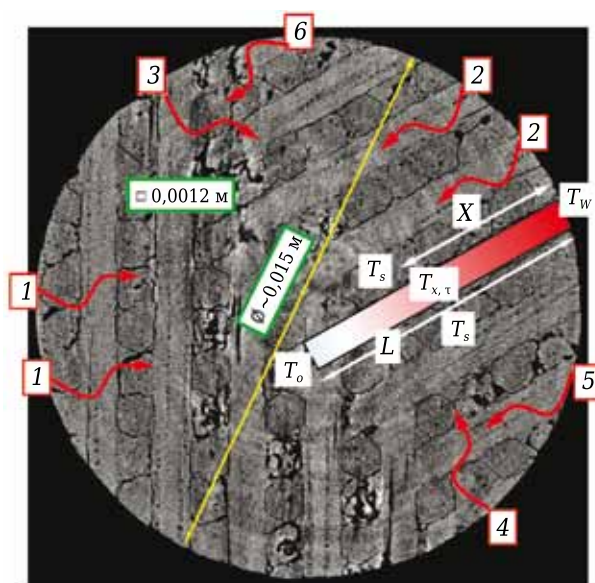


Рис. 3. Структура фрагмента объема УУКМ. Типовые направления в объеме композита с характерными направлениями: 1 — в трансверсальном направлении (90°) к стержню армирования с поперечными трещинами; 2 — в продольном направлении к стержню армирования (0°); 3 — псевдоизотропная структура ($\pm 45^\circ$); 4 — в трансверсальном направлении к стержню армирования в зоне сплошной матрицы; 5 — краевой стержень армирования, продольно-ограниченный порами, ему продольными; 6 — краевой стержень армирования в зоне сплошной матрицы; L — схема теплового потока в объем материала по длине стержня с рассеянием тепла в зонах с меньшей температуропроводностью (теплопроводностью)

схем армирования представлены в таблице. Для изотропного конструкционного графита (ГМЗ) при двукратном изменении размеров зависимость эффективной теплопроводности от толщины образца отсутствует; такая зависимость отсутствует также у пиролитического графита (УПВ-1) при четырехкратном изменении их толщины. Пиролитический графит является наиболее высокотекстурированным углеродным материалом. Образцы пиролитического графита испытывали в направлении, перпендикулярном плоскости его осаждения.

У образцов объемно-армированных УУКМ зависимость эффективной теплопроводности от толщины образца в интервале толщины до 10–12 мм является сильно выраженной. У образцов с минимальной толщиной, соизмеримой с размером ячейки армирования (см. рис. 2), теплопроводность составляет 110–116 Вт/(м·К), которая, как показано в публикации [8], соответствует расчетному уровню для одномерно-армированного стержня. Можно полагать, что по мере увеличения толщины образца все более часто встречающиеся поры на пути теплового потока все более его снижают, но все менее эффективно. Следует отметить также, что в отношении более разориентированных схем армирования (4D-L и 4D) в тонких слоях композита

Результаты экспериментального определения теплопроводности λ образцов различной толщины при комнатной температуре (300–400 К)

Образец — УУКМ						
Толщина образца УУКМ, м	~0,002	~0,003	~0,005	~0,01	~0,012	~0,02
λ , Вт/(м·К), при схеме армирования для УУКМ:						
1D	—	—	122,4	121,5	—	116,3
3D	110,3	87,2	78,3	66,1	—	66,8
3D* ¹	—	101,0	75,8	74,1	—	71,6
4D-L	71	63,2	—	—	56,1	48,6
4D* ²	87,1	64,0	54,9	51,2	—	47,1
Образец — конструкционный графитовый материал ГМЗ						
Толщина образца УУКМ, м	—	—	—	—	~0,0122	~0,020
λ , Вт/(м·К)	—	—	—	—	137,8	140,3
Образец — пиролитический графит УПВ-1 (измерение перпендикулярно слою)						
Толщина образца УУКМ, м	~0,0024	~0,0036	~0,0073	~0,008	—	—
λ , Вт/(м·К)	2,08	2,09	2,08	2,10	—	—

*¹ Материал с толщиной стержня армирования около 0,9 мм, остальные УУКМ — на основе стержней толщиной 1,2 мм.

*² Четырехмерная схема армирования по осям куба.

их теплопроводность не достигает наибольших величин, найденных для одномерной (1D) и трехмерной (3D) схем армирования. Полученный результат свидетельствует о преобладающей части теплового потока по объему стержня армирования. У одномерно-армированного образца (1D) в пределах погрешности метода (~10 %) не получено достоверного снижения теплопроводности с ростом толщины его образца.

Результаты измерения эффективной теплопроводности образцов одной макротолщины с разным набором образцов малой толщины показаны на рис. 4 в форме зависимости эффективного уровня теплопроводности от числа контактов на длине теплового потока. Степень снижения эффективной теплопроводности зависит от степени сжатия составляющих микрообразцов, поэтому эти данные носят качественный характер. Как видно, разделение на фрагменты по

толщине одномерно-армированного материала повышает термические контактные местные сопротивления и общая теплопроводность снижается почти вдвое. В трехмерно-армированном композите исходный уровень теплопроводности существенно ниже, а разделение образца по толщине на отдельные пластины последовательно снижает общую теплопроводность. Пределом снижения является теплопроводность двумерно-армированного УУКМ марки КМ-ВМ-2D в трансверсальном направлении. В этом направлении теплопроводность определяется слоем углеродной матрицы и наличием (или отсутствием) трещин расслоений. Материал КМ-ВМ-2D получают на одинаковой технологической платформе с исследованными многомерно-армированными композитами. Уровень теплопроводности материала КМ-ВМ-2D примерно при 300 К находится в пределах от 29 до 36 Вт/(м·К).

Для выделенных на схеме структуры (см. рис. 3) характерных направлений теплового потока провели численное исследование изменения температуры ($T_{x,t}$) по глубине материала от горячей внешней стенки. По глубине огнеупорной стенки углеродного материала расчетная температура снижается. Расчетное выражение для температуры $T_{x,t}$ на расстоянии X от горячей стенки с температурой T_W во времени t имеет известный вид:

$$T_{x,t} = T_W - (T_W - T_\infty) \operatorname{erf} \left[\frac{X}{2 \sqrt{\frac{\lambda}{\gamma C_p} t}} \right], \quad (3)$$

где T_∞ — температура в глубине стенки, К; C_p — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); γ — плотность материала, кг/м³.

Результаты расчетных оценок показаны на рис. 5. Можно легко получить корреляционные зависимости, которые имеют экспоненциальную

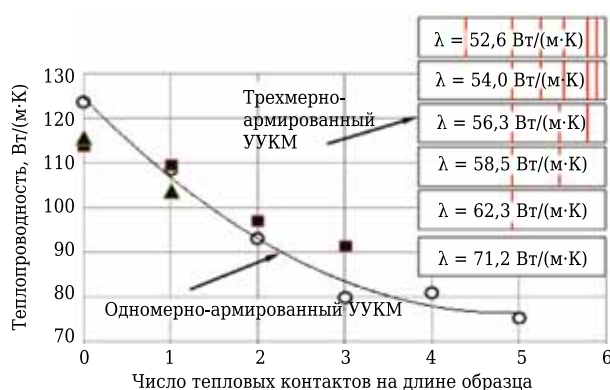


Рис. 4. Изменение эффективной теплопроводности одномерно-армированного (кривая) и трехмерно-армированного (численные значения справа) УУКМ при увеличении числа сечений при разрезе образца на части. Красные полоски справа — сечения разреза образца на пути теплового потока или, соответственно, число тепловых контактов при разрезе образца на части

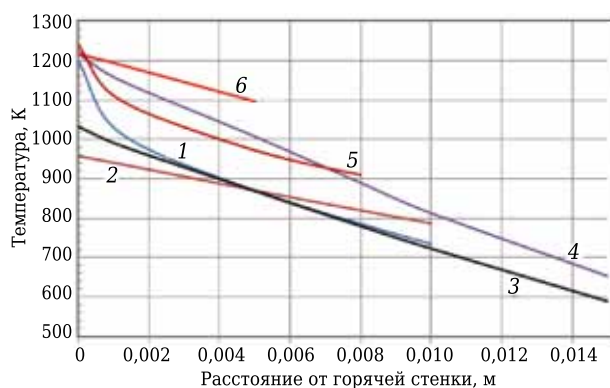


Рис. 5. Расчетное изменение температуры по толщине стенки; цифры на кривых — номера основных типовых направлений в структуре композита (см. рис. 3)

форму при высоком функциональном коэффициенте корреляции.

Тепловые потоки в объеме материала рассеиваются со скоростью, которая определяется анизотропией температуропроводности в объеме, содержащем как участки плотного углеродного вещества, так и поры и протяженные (по сравнению с толщиной стержней армирования) микрорасслоения. Как видно, расчетные уровни температуры на фрагментах поверхности могут различаться на сотни градусов. Обращает на себя внимание относительно сильное яркостное свечение стержней, расположенных параллельно внешней поверхности. Для таких стержней, как наблюдалось на рис. 1, отмечали отслоения в приповерхностном слое (позиция б). В целом на этапе прогрева по поверхности формируется дискретная картина температурного состояния материала. Различие связано с особенностями структуры композита и наличием структурных дефектов — пористости, отделяющей стержни армирования от большей части материала. Сопоставление рис. 1 и 5 показывает возможные причины различной яркостной и цветовой гаммы на рис. 1. Яркостное свечение углеродных материалов начинает использоваться в оптических средствах измерения начиная от 700–1000 К [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из эксперимента (см. таблицу) следует, что в объеме композита со схемой армирования 3D или 4D на расстоянии между 0,008 и 0,012 м от горячей поверхности устанавливается процесс прогрева с усредненным уровнем теплопроводности. Для последующего практического использования полученных результатов необходимо иметь численную модель этого процесса (рассеяния), соответствующую результатам эксперимента.

Рассеяние частных тепловых потоков в объеме материала по схемам, показанным на рис. 3, можно оценивать из правила смеси, поскольку оба

компонента углеродного композита в силу единой природы имеют примерно равные плотности и одинаковые уровни теплоемкости. Интенсивность такого процесса достаточно велика, поскольку доля стержня по направлению Z составляет 0,25 объема ячейки композита (см. рис. 1).

Из соответствия количества тепла, проходящего по длине стержня, и отдачи количества тепла в окружающую среду можно оценить изменение температуры по длине стержня. Распределение температуры по длине стержня армирования может определять уровни микронапряжений в структуре композита при значимых различиях температуры по отдельным частям детали и уровни макронапряжений в деталях. Численно распределение температуры по длине стержня армирования (см. позицию L на рис. 3) может быть рассчитано с учетом одновременного рассеяния его тепла в окружающей среде материала.

Стержень толщиной δ с теплопроводностью λ_1 , периметром P и площадью сечения A прогревается с опережением прогрева окружающей среды S , имеющей теплопроводность λ_s . Необходимо найти закономерность изменения температуры по длине стержня. Решение задачи приводит к дифференциальному уравнению с частными производными, поскольку температура по толщине стержня непостоянна. Однако если стержень достаточно длинный и тонкий (в нашем случае $L/d \rightarrow 10-30$, см. рис. 3) и если его λ в продольном и трансверсальном направлении достаточно велика по сравнению с λ среды, то зависимость может быть описана обыкновенным дифференциальным уравнением. Изменение температуры T в стержне по его длине ($x \rightarrow L$) в тепловом потоке по длине $\lambda_{||}$ с одновременным рассеянием в объем материала за счет кондуктивной теплопроводности $\lambda_{\perp}$ находится из уравнения

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{\alpha P}{\lambda_{||} A} (T_{xt} - T_s), \quad (4)$$

где P — периметр сечения стержня, $P = 4\delta$; A — площадь сечения стержня, $A = \delta^2$; T — температура среды; a_x — коэффициент теплоотдачи от стержня в объем материала, равный

$$a_x = \frac{Q_{\perp}}{S \Delta T} = \frac{\frac{\lambda_{\perp} S}{\delta} \Delta T}{S \Delta T} = \frac{\lambda_{\perp}}{\delta}, \quad (5)$$

где $Q_{\perp}$ — тепловой поток рассеяния тепла от боковой поверхности стержня в объем композита; S — площадь сечения теплового потока; ΔT — температурный градиент.

В результате снижения λ в трансверсальном направлении в соответствии с выражением (3) в полосе расслоения структуры (см. рис. 2) местное рассеяние тепловых потоков значительно замедляется. При равных плотности и теплоемкости сравниваемых фрагментов углеродной структуры решение уравнения (5) дается в виде

$$T_{x,\tau} = T_s + \frac{(T_0 - T_s) \operatorname{Sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha P}{\lambda_{\parallel} A}}\right) x + (T_w - T_s) \operatorname{Sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha P}{\lambda_{\parallel} A}}\right) (L - x)}{\operatorname{Sh}\left(\sqrt{\frac{\alpha P}{\lambda_{\parallel} A}}\right) L}. \quad (6)$$

Для начального этапа прогрева с наибольшими температурными градиентами, приводящими к максимальным внутренним напряжениям, в случае приближенного расчета при условии $T_0 \sim T_s$ можно применять выражение в виде

$$\frac{T_{x,\tau} - T_s}{T_w - T_s} = \frac{\operatorname{Sh}\left(\sqrt{\frac{4\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel} \delta^2}}\right) (L - x)}{\operatorname{Sh}\left(\sqrt{\frac{4\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel} \delta^2}}\right) L}. \quad (7)$$

При установившемся процессе теплопередачи в объеме с усредненным уровнем теплопроводности, очевидно, достигается состояние

$$T_{x,\tau} - T_s \rightarrow 0. \quad (8)$$

Из выражения (7) можно получить численное значение эффективного параметра $\lambda_{\perp}$, которое при известном уровне параметра $\lambda_{\parallel}$, как показано экспериментально, на расстоянии между 0,008 и 0,012 м от горячей поверхности в объеме материала обеспечивает процесс прогрева с усредненным уровнем теплопроводности.

Для температурного диапазона 970–1300 К в структурных объектах, показанных на рис. 3, могут быть реализованы следующие частные случаи:

№ 1 — в слое в трансверсальном направлении к стержню для углеродного вещества с усредненными теплофизическими параметрами, а именно $\lambda_{\perp} \sim 38$ Вт/(м·К);

№ 2 — трансверсальные одномерно-армированные слои, расположенные перпендикулярно стержню L , без отделения трещиной, $\lambda_{\perp} \sim 23$ Вт/(м·К);

№ 3 — трансверсальный слой углеродного вещества ($\lambda_{\perp} \sim 23$ Вт/(м·К)), отделен от одномерно-армированного стержня трещиной ($\delta_{\text{поры}} \sim 0,0002$ м) с теплопроводностью воздуха ($\lambda_{\text{в трещине}} \sim 0,3$ Вт/(м·К)) и в целом с эффективной теплопроводностью согласно выражению (3) на уровне 3,9 Вт/(м·К);

№ 4 — одномерно-армированный слой ($\lambda \sim 116$ Вт/(м·К)) полностью отделен трещиной ($\lambda_{\text{в трещине}} \sim 0,3$ Вт/(м·К)) от остального материала без контакта с углеродным веществом матрицы.

Условие (8) выполняется (с точностью до 5 %) при расстоянии X от горячего края детали: для варианта № 1 $X \sim 0,002$ м (2 структурные ячейки композита, см. рис. 3), для варианта № 2 $X \sim 0,005$ м (4 структурные ячейки композита, см. рис. 3), для варианта № 3 $X \sim 0,012$ м (10 структурных ячеек композита), для варианта № 4 $X \sim 0,02$ м (до 20 структурных ячеек композита). Вариант № 3 в наибольшей степени соответствует экспериментальным результатам, представленным в таблице.

Как видно, дискретно-гетерогенный механизм прогрева поверхности многомерно-армированного УУКМ при наличии одномерно-армированных стержней с высокой теплопроводностью по длине углеродного волокна и с длиной, соизмеримой с толщиной детали, относительно быстро может приводить к росту температуры в объеме детали. Вторым эффективным приемом стабилизации температурного поля в объемах деталей может стать применение в стержнях армирования высоко-теплопроводного углеродного волокна из каменного угольного пека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально показано проявление дискретно-гетерогенного механизма прогрева поверхности многомерно-армированного УУКМ при высокоскоростном нагреве детали.

2. Локальные местные аномалии нагрева поверхностей деталей из УУКМ по длине стержней армирования, обладающих относительно более высокими теплопроводностью и теплопроводностью, могут передаваться на большую глубину детали.

Библиографический список

1. **Pradere, Ch.** Thermal and thermomechanical characterization of carbon and ceramic fibers at very high temperature / Ch. Pradere. — Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Centre de Bordeaux, 2004. — 296 p. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/file/index/docid/500111/filename/ThesePradere.pdf>.
2. **Ohlhorst, C. W.** Thermal conductivity data base of various structural carbon-carbon composite materials / C. W. Ohlhorst, W. L. Vauhn, P. O. Ransone, H.-T. Tsou. — Hampton, Virginia, Langley Research Center, 1997. — 96 p. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.82.682&rep=rep1&type=pdf>.
3. **Grujicic, M.** Computational analysis of the thermal conductivity of the carbon-carbon composite materials / M. Grujicic, C. L. Zhao, E. C. Dusel [et al.] // J. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 41, Iss. 24. — P. 8244–8256. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-1003-x>.

4. **Kolesnikov, S. A.** Formation of carbon-carbon composite material thermal conductivity standards / S. A. Kolesnikov, M. Yu. Bamborin, V. A. Vorontsov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 94–102.

Колесников, С. А. Формирование уровня теплопроводности углерод-углеродного композиционного материала / С. А. Колесников, М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 2. — С. 30–38.

5. **Kolesnikov, S. A.** Study of thermophysical property formation of spatially reinforced carbon-carbon composite materials / S. A. Kolesnikov, L. V. Kim, V. A. Vorontsov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 4. — P. 439–449.

Колесников, С. А. Исследование формирования теплофизических характеристик объемно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов / С. А. Колесников, Л. В. Ким, В. А. Воронцов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 8. — С. 45–56.

6. **Glass, D. E.** Ceramic matrix composite (CMC) thermal protection systems (TPS) and hot structures for hypersonic vehicles / *D.E. Glass* // 15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20080017096.pdf>.
7. **Пат. 2651344 Российская Федерация.** Наконечник гиперзвукового летательного аппарата / Горяев А. Н., Назаренко В. В., Матросов А. В., Горский В. В., Ватолина Е. Н., Ташилов С. В., Тимофеев А. Н. — № 2016149536 ; заявл. 16.12.16 ; опубл. 19.04.18, Бюл. № 11. <http://www.findpatent.ru/patent/265/2651344.html>.
8. **Колесников, С. А.** Углерод-углеродные композиты, разработка, исследование и применение в высокотемпературной технике / С. А. Колесников, А. К. Проценко // Сб. докл. Междунар. конф. «Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов» (25–26 ноября 2010 г., Челябинск). — С. 259–271.
9. **Mullenix, N.** Parallel tightly coupled solver for unsteady hypersonic ablation of graphite / *N. Mullenix, A. Povitsky* // AIAA 2010-4451 40th Fluid Dynamics Conference and Exhibit (28 June – 1 July 2010, Chicago, Illinois). <http://www.enu.kz/repository/2010/AIAA-2010-4451.pdf>.
10. **Feng, Zhi-Hai.** Analytical model of thermal conductivity for carbon/carbon composites with pitch-based matrix / *Zhi-Hai Feng, Jia-Yun Zhi, Zhen Fan* [et al.] // *Advances in Mechanical Engineering*. — 2015. — Vol. 7, № 1. — Article ID 242586. DOI: 10.1155-2014/242586. https://www.researchgate.net/publication/275513278_An_Analytical_Model_of_Thermal_Conductivity_for_CarbonCarbon_Composites_with_Pitch-Based_Matrix.
11. **Медведский, А. Л.** Исследование физико-механических свойств 4D-углеродного композиционного материала на макро- и микроуровнях при воздействии высоких температур / А. Л. Медведский, Ю. В. Корнеев, А. С. Курбатов // Электронный журнал «Труды МАИ». — 2015. — Вып. № 41. www.mai.ru/science/trudy/.
12. **Minapoor, Sh.** Simulation of non-crimp 3D orthogonal carbon fabric composite for aerospace applications using finite element method / *Sh. Minapoor, S. Ajeli, M. Javadi Toghchi* // *International Journal of Aerospace and Mechanical Engineering*. — 2015. — Vol. 9, № 6. — P. 982–990. <https://waset.org/publications/10001564/simulation-of-non-crimp-3d-orthogonal-carbon-fabric-composite-for-aerospace-applications-using-finite-element-method>.
13. Многомерно-армированные углерод-углеродные композиционные материалы. <http://niigrafit.ru/produksiya/kompozity.php>.
14. **Manocha, Lalit M.** High performance carbon-carbon composites / *Lalit M. Manocha* // *Sadhana*. — 2003. — Vol. 28, Parts 1/2. — P. 349–358. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.582.8031&rep=rep1&type=pdf>.
15. **Проценко, А. К.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития. В сб. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита — 55 лет / А. К. Проценко, С. А. Колесников. — М. : Научные технологии, 2015. — 246 с. <http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/sbornik.pdf>.
16. **Пат. 2498962 Российская Федерация.** Армирующий каркас углерод-углеродного композиционного материала / Кречка Г. А., Клейменов В. Д., Савельев В. Н. — № 2011127880/02 ; заявл. 06.07.11 ; опубл. 20.11.13, Бюл. № 32. <http://www.findpatent.ru/patent/249/2498962.html>.
17. **Иженин, И. А.** Томографическая система на базе томографа «Орел» для осуществления томографического сканирования образцов из УУКМ материалов типа 39п7.001 и 4КМС-Л / И. А. Иженин // Электронный научный архив Томского политехнического университета, 2016 г. <http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/28151/1/TPU174557.pdf>.
18. Радиационные пирометры типа РАПИР, Кельвин, LandRT8A. <http://echome.ru/radiacionnyj-pirometr.html>. ■
Получено 07.11.18

© С. А. Колесников, Л. В. Ким, В. Р. Дудин, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

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

25–26 сентября 2019 г.

г. Аахен, Германия



Темы

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



К. т. н. Ю. И. Комоликов¹, д. т. н. И. Д. Кащеев², к. т. н. К. Г. Земляной² (✉),
В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева
УрО РАН», Екатеринбург, Россия

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

УДК 666.3:546.623-31].017

СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ДОБАВКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА Al_2O_3 , СИНТЕЗИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Приведены результаты исследований закономерности спекания и свойств корундовой керамики на основе глинозема с добавкой ультрадисперсного порошка (УДП) Al_2O_3 , синтезированного электрохимическим способом. Показано, что с повышением температуры обжига и концентрации УДП Al_2O_3 наблюдается закономерный рост линейной усадки, микротвердости и предела прочности при изгибе керамики (максимальные значения при 1550 °С 27,8 %, 17 ГПа и 340 МПа соответственно). Введение УДП Al_2O_3 позволяет уже при 1550 °С достичь кажущейся плотности керамики 3,87 г/см³.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки (УДП), электрохимический синтез, оксид алюминия, керамика, кажущаяся плотность, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе оксида алюминия в настоящее время является распространенным конструкционным и функциональным материалом, поскольку обладает хорошим сочетанием свойств: доступностью и относительно невысокой стоимостью, высокими прочностью, термостойкостью, износостойкостью, температурой эксплуатации и химической стойкостью [1–4]. Одним из основных технико-экономических факторов, обуславливающих стоимость корундовой керамики, остается высокая температура обжига изделий (1650–1800 °С), необходимая для достижения оптимальной степени спекания. Для снижения температуры спекания корундовой керамики используют два принципиально разных способа [4], один из которых включает комплекс мер по активированию основного материала, а второй связан с введением модифицирующих добавок. Добавки классифицируют по числу компонентов (одно- и многокомпонентные), по механизму спекания (жидко- и твердофазный), по количеству введения (микро- и макродобавки) и т. д. [5]. Основным недостатком второго способа является появление в изделии второй фазы, меняющей физико-химический состав и термомеханические свойства изделий. Для снижения температуры спекания корундовой керамики однородного химического состава используют ультрадисперс-

ные порошки (УДП) Al_2O_3 , причем УДП могут применяться как в качестве добавки, так и в качестве основного сырья [6, 7]. Из большого разнообразия способов получения УДП наиболее хорошо изученным является метод получения чистых и сверхчистых УДП $\alpha-Al_2O_3$ прокаливанием гидроксидов, синтезированных осаждением из растворов солей [7, 8]. Способ получения УДП, основанный на процессах анодного растворения металлов в электрохимическом реакторе, изучен мало и является перспективным, так как позволяет четко регулировать параметры электрохимического процесса, получать УДП с узким диапазоном размеров, управлять их морфологией и фазовым составом [9]. Свойства порошков Al_2O_3 , полученных из электрохимически синтезированных гидроксидов, изучены недостаточно.

Цель настоящей работы — изучение свойств порошков и условий спекания корундовой керамики в зависимости от введения в ее состав УДП Al_2O_3 , полученных электрохимическим способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований было приготовлено 9 макрооднородных смесей основного компонента с разным содержанием УДП Al_2O_3 . В качестве основного компонента использовали оксид алюминия, полученный из глинозема Г-00 производства Богословского горно-обогатительного комбината, прокаливанием при 1450 °С в течение 2 ч. УДП Al_2O_3 получали прокаливанием электрохимически синтезированного гидроксида алюминия. Электрохимический синтез гидроксида



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@mail.ru

осуществляли в коаксиальном электролизере с источником постоянного тока. Катод электролизера был изготовлен из стали X18H10T, анод — из алюминиевой фольги (содержание алюминия $\geq 99,5\%$). В качестве электролита использовали водный раствор хлорида аммония концентрации 15 мас %. Растворение алюминия проводили при анодной плотности тока 160 А/м². Длительность электролиза 1,5 ч. По окончании процесса полученный гидроксид алюминия отмывали, фильтровали, сушили и прокаливали при 800, 1000 и 1300 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре DMAX-2500, Rigaku (Япония), в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90$. Удельную поверхность полученных порошков Al_2O_3 измеряли методом БЭТ (сорбция-десорбция азота) на приборе TriStar 3000 V6.03A. Структурно-морфологические характеристики порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA. Свойства порошков приведены в табл. 1.

Для исследования физико-механических свойств керамики в зависимости от состава порошков и температуры спекания были изготовлены смеси основного компонента с добавкой УДП Al_2O_3 в количестве 2,5, 5 и 10 мас. %, полученного при 800, 1000 и 1300 °С. Основной компонент с каждой добавкой измельчали мокрым способом в корундовой шаровой мельнице с шарами из ZrO_2 при соотношении М:Ш = 1:3 в течение 24 ч. В полученную суспензию вводили технологическую связку (раствор поливинилового спирта). Пресс-порошок получали с помощью распылительной суши. Образцы для исследования в виде балочек размерами 50×6×6 мм (в необожженном состоянии) прессова-

ли на лабораторном одноосном гидравлическом прессе под давлением 120 МПа. Полученные образцы спекали в лабораторной электропечи при 1250, 1350, 1450 и 1550 °С в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 °С/мин и выдержке при максимальной температуре в течение 1 ч. На полученных образцах определяли микротвердость на установке Nanotest 600 с использованием алмазной пирамиды Виккерса; плотность методом гидростатического взвешивания в спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных для этих целей специальной приставкой; предел прочности при изгибе на установке Instron-1185; фазовый состав методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре DMAX-2500, RIGAKU (Япония) в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения показателей плотности и усадки образцов, обожженных при разных температурах, представлены в табл. 2.

Плотность образцов линейно изменяется от 2,5 до 3,87 г/см³ и зависит от вида и количества вводимых УДП Al_2O_3 и температуры обжига. Активирующее влияние добавки на уплотнение объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которое возрастает с добавкой УДП Al_2O_3 . Механизм активирования спекания обусловлен повышенной поверхностной активностью УДП Al_2O_3 , которая определяется дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц. Максимальное значение плотности составляет 3,87 г/см³ при 1550 °С и 10 % УДП Al_2O_3 , прокаленного при 1000 °С. Имеется незначительное снижение плотности с увеличением содержания УДП Al_2O_3 , прокаленных при 800 °С, в образцах, обожженных при 1250 °С. Это уменьшение можно объяснить тем, что УДП Al_2O_3 , полученные при 800 °С, представлены γ -фазой Al_2O_3 и с увеличением количества добавки возрастает разрыхляющий эффект перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящий в образцах при обжиге. Усадка образцов с повышением содержания УДП Al_2O_3 и температуры возрастает. Заметная усадка появляется уже при температуре спекания 1250 °С и достига-

Таблица 1. Свойства исходных порошков

Показатели	УДП Al_2O_3			
	800	1100	1300	1450
Температура прокали, °С	800	1100	1300	1450
Удельная поверхность, м ² /г	170	92	44	0,5
Размер агрегатов, мкм	2–5	3–10	1–5	10–50
Содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, мас. %	–	15	100	99,6

Таблица 2. Плотность и усадка образцов, спеченных при разных температурах

Показатели	Массовая доля добавки УДП Al_2O_3 , %, прокаленного при								
	800 °С			1000 °С			1300 °С		
	2,5	5	10	2,5	5	10	2,5	5	10
<i>При температуре обжига образцов 1250 °С</i>									
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,60	2,55	2,51	2,64	2,73	2,91	2,70	2,84	2,94
Усадка, %	6,0	5,8	5,8	6,0	6,1	7,0	6,1	6,5	7,3
<i>При температуре обжига образцов 1350 °С</i>									
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,29	3,30	3,37	3,26	3,39	3,47	3,36	3,42	3,62
Усадка, %	11,2	10,8	11,3	11,6	11,3	11,4	12,0	11,2	11,8
<i>При температуре обжига образцов 1450 °С</i>									
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,41	3,52	3,65	3,44	3,57	3,64	3,45	3,62	3,68
Усадка, %	14,4	16,2	17,6	15,1	17,2	18,8	14,9	17,1	19,0
<i>При температуре обжига образцов 1550 °С</i>									
Кажущаяся плотность, г/см ³	3,63	3,78	3,85	3,66	3,77	3,87	3,65	3,81	3,83
Усадка, %	17,9	21,3	27,8	19,2	23,1	27,5	18,6	24,0	27,4

Таблица 3. Характеристика образцов после обжига при 1550 °С

Показатели	Термообработанная массовая доля добавки УДП Al ₂ O ₃								
	при 800 °С			при 1000 °С			при 1300 °С		
Массовая доля добавки, %	2,5	5	10	2,5	5	10	2,5	5	10
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	13,8	15,2	16,8	14,1	16,2	17,0	14,5	16,3	16,9
Предел прочности при изгибе, МПа	170	230	325	210	235	340	205	260	315

ет 7 %. Наблюдается почти линейная зависимость усадки от содержания УДП Al₂O₃; при этом угол наклона линии возрастает с повышением температуры спекания. В смесях с концентрацией УДП Al₂O₃ 10 % наблюдается наибольшая усадка (27,8 %) образцов, обожженных при 1550 °С, с добавкой 10 % УДП Al₂O₃, прокаленного при 800 °С. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, структура обожженных образцов представлена преимущественно α-Al₂O₃. С повышением концентрации УДП Al₂O₃ и температуры спекания на рентгенограммах наблюдается уменьшение уровня фона, что свидетельствует об активизации процессов твердофазного спекания и уменьшения количества остаточной аморфной составляющей [3].

В табл. 3 приведены зависимости микротвердости и предела прочности при изгибе от концентрации УДП α-Al₂O₃ образцов, обожженных при 1550 °С. Следует отметить, что микротвердость и прочность увеличиваются с ростом концентрации УДП. Максимальные значения микротвердости (17 ГПа) и предела прочности при изгибе (340 МПа) достигаются при содержании УДП 10 % и температуре обжига 1550 °С.

Библиографический список

1. **Полубояринов, Д. Н.** Керамика из высокоогнеупорных окислов / Д. Н. Полубояринов. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
2. **Павлушкин, Н. М.** Спеченный корунд / Н. М. Павлушкин. — М. : Стройиздат, 1961. — 210 с.
3. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 256 с.
4. **Смирнов, В. В.** Корундовая керамика с низкой температурой спекания / В. В. Смирнов, И. В. Сеница // Огнеупоры. — 1994. — № 10. — С. 7–9.
5. **Smirnov, V. V.** Corundum ceramics with a low sintering temperature / V. V. Smirnov, I. V. Sinita // Refractories. — 1994. — Vol. 35, № 10. — P. 322–324.
6. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 5–14.
7. **Lukin, E. S.** Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure. Part I. Effect of aggregation of oxide powders on the sintering and microstructure of ceramics / E. S. Lukin // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 1. — P. 6–14.
8. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 4. — С. 2–13.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что добавка УДП Al₂O₃ до 10 мас. % в крупнодисперсный порошок Al₂O₃ марки Г-00 активизирует спекание корундовой керамики: повышаются ее плотность, микротвердость и прочность.

2. Добавки УДП Al₂O₃ способствуют формированию нанокристаллических включений с термически устойчивой высокодисперсной структурой, а также активизации процессов твердофазного спекания. В результате снижается температура спекания и улучшаются до 20 % прочностные характеристики в сравнении с материалами, полученными по традиционной технологии при более высоких температурах.

3. Установлено, что прочностные характеристики керамики с добавками УДП Al₂O₃, полученных из электрохимически синтезированного гидроксида алюминия, позволяют получать керамику с высокими характеристиками при температуре спекания 1550 °С.

4. Эффективность добавки существенно зависит от содержания УДП Al₂O₃.

Работа выполнена в рамках госзаказа по теме «Диагностика» № АААА-А18-118020690196-3.

Lukin, E. S. Modern high-density oxide ceramics with controlled microstructure. Part II. Substantiation of the choice of modifying additives that affect the degree of sintering of oxide ceramics / E. S. Lukin // Refract. Ind. Ceram. — 1996. — Vol. 37, № 4. — P. 109–119.

7. **Лукин, Е. С.** Новые виды корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Е. С. Лукин, Н. А. Макаров, Н. А. Попова [и др.] // Конструкционные материалы. — 2001. — № 3. — С. 5–10.

8. **Hsu, Y. F.** Effects of additives on the densification and microstructural evolution of fine Al₂O₃ powder / Y. F. Hsu, S. F. Wang, T. W. Cheng // Mater. Sci. Eng. — 2003. — Vol. 362. — P. 300–308.

9. **Sathiyakuman, M.** Influence of additives on density, microstructure and mechanical properties of alumina / M. Sathiyakuman, F. B. Gnanam // J. Mater. Proces. Technol. — 2003. — Vol. 133. — P. 282–286.

10. **Верещагин, В. И.** Функциональная керамика / В. И. Верещагин, П. М. Плетнев, А. П. Суржиков, В. Е. Федоров. — Новосибирск : Наука, 2004. — 348 с.

11. **Лотов, В. А.** Кинетика спекания корундовой керамики с микродобавками / В. А. Лотов, А. Т. Добролюбов // Стекло и керамика. — 1997. — № 11. — С. 10–12.

12. **Zeng, Wenming.** Sintering kinetics of Al₂O₃ powder / Wenming Zeng, Lian Gao, Linhua Gui, Jinkun Guo // Ceram. Int. — 1999. — Vol. 25. — P. 723–726. ■

Получено 27.05.19

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. И. Пудов, 2019 г.

О. В. Гавшина, к. т. н. В. А. Дороганов (✉), к. т. н. Е. А. Дороганов,
к. т. н. В. И. Онищук, к. т. н. Ю. Н. Трепалина

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

УДК 666.762.1:666.792.32

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ МАССЫ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ БОКСИТА

Приведены результаты исследований реотехнологических свойств пластичных огнеупорных масс на основе суспензий боксита, пластифицированных огнеупорной глиной. Установлены закономерности влияния диаметра заполнителя и содержания вяжущего в массе на структурно-механические и эксплуатационные свойства образцов на ее основе. Образцы из разработанных масс, предназначенных для формования при низком давлении (до 10 МПа), характеризуются высоким пределом прочности при сжатии (100–110 МПа) и относительно низкой пористостью (до 20–21 %) после термообработки при 1300 °С.

Ключевые слова: пластичные огнеупорные массы, искусственные керамические вяжущие (ИКВ), заполнитель из корунда (боксит).

ВВЕДЕНИЕ

Пластичные огнеупорные массы включают смесь огнеупорного наполнителя определенной зернистости с дисперсными связками. Наиболее широкое распространение получили шамотные, высокоглиноземистые, хромитовые, карбидкремниевые и углеродистые массы. Из них изготавливают монолитную футеровку стен и сводов методом трамбования [1, 2]. Массы обладают рядом преимуществ по сравнению с штучными огнеупорными изделиями: повышенной устойчивостью к термическому растрескиванию, высокой герметичностью, поскольку футеровка является монолитной (бесшовной). Теплопроводность футеровки из пластичных масс составляет 70–80 % от теплопроводности штучных огнеупорных изделий аналогичного состава, поэтому толщина футеровки при равных теплотерях может быть соответственно меньшей, чем при кладке из штучных огнеупоров [3].

Существующие в настоящее время отечественные высокоглиноземистые массы не всегда и не в полной мере удовлетворяют потребителя по своим технологическим и эксплуатационным свойствам. В связи с этим в последнее время все чаще в промышленности применяют зарубежные аналоги, что приводит к удорожанию выпускаемой продукции. На протяжении последних лет ведутся разработки,

направленные на совершенствование существующих масс, а также разработку новых составов и технологий огнеупорных масс, не уступающих по своим характеристикам зарубежным аналогам. Одним из перспективных способов является получение высокоглиноземистых масс с использованием керамобетонной технологии, принципы которой эффективно применяются при производстве кварцевых огнеупоров [4, 5].

Отличительной особенностью керамобетонной технологии является присутствие в составе наряду с полифракционным заполнителем искусственного керамического вяжущего (ИКВ), полученного с применением высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [6, 7]. В качестве исходных материалов может быть использовано огнеупорное сырье разного состава, в частности термообработанный высокоглиноземистый боксит [8]. Полученные на его основе ИКВ показали высокую эффективность при изготовлении формованных и неформованных огнеупорных материалов [9–12]. Для формирования структуры керамобетонов с улучшенными физико-механическими характеристиками применяются бокситовые суспензии, модифицированные дисперсными добавками (огнеупорные глины, органические и неорганические разжижители); при этом существенно изменяются реологические характеристики вяжущих, что позволяет управлять процессами структурообразования огнеупорных систем [13, 14].

Исследования реотехнологических характеристик в предельно концентрированных отощенных огнеупорных дисперсиях и смесях на их основе представляют интерес в связи с пробле-



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

мой изготовления огнеупорных масс с заданными свойствами. В связи с этим ранее [15] были изучены структурно-механические свойства суспензий (паст) огнеупорных глин. Затем [16, 17] были рассмотрены структурно-механические и реологические свойства смешанных систем на основе разных суспензий и глин, а также некоторые характеристики материалов на их основе. При добавлении огнеупорного заполнителя эти смеси могут применяться в качестве связки для пластичных огнеупорных масс, что подтверждается результатами использования пластифицированных ИКВ на основе высокоглиноземистого шамота [18, 19]. В этой связи цель настоящей работы — разработка и исследование свойств пластичных огнеупорных масс на основе модифицированных ИКВ боксита.

В качестве сырьевых материалов применяли термообработанный боксит (Al_2O_3 85 %), электроплавленный корунд и огнеупорную глину марки ЛТ1 Латненского месторождения. Зерновой состав заполнителя играет важную роль при формировании оптимальной структуры огнеупорных материалов, а также влияет на реологические свойства пластичных систем. В связи с этим исследовано влияние диаметра частиц заполнителя на структурно-механические свойства пластичной огнеупорной массы. Использовали модельные системы, состоящие из латненской глины и корундового заполнителя разной зернистости (до 2 мм), составы которых представлены в табл. 1. Структурные свойства пластичных масс исследовали на приборе конструкции Д. М. Толстого по известной методике [20]. Установлено, что при увеличении диаметра заполнителя удельная поверхность частиц материала уменьшается (табл. 2), что приводит к снижению числа структурных контактов и повышению толщины гидратных пленок, образованных в объеме системы. При этом наблюдаются рост модуля упругости $E_{уп}$ и модуля эластичности $E_{эл}$, предела текучести P_k , пластической вязкости $\eta_{пл}$

и пластичности λ , а также снижение эластичности $P_k/\eta_{пл}$, времени истинной релаксации θ и условной мощности деформации N_ϵ . Таким образом, при подборе зернового состава заполнителя можно достичь оптимальных значений реологических показателей пластичной системы, что позволит улучшить свойства материала.

На основе термообработанного боксита была приготовлена суспензия по технологии ВКВС [12, 17]. По данным седиментационного анализа (рис. 1), коэффициент полидисперсности K_p ИКВ составляет 14,8, средний медианный диаметр $d_{м\text{ср}}^{m}$ 1,2 мкм. В качестве заполнителей для пластичных огнеупорных масс применяли полифракционные порошки электрокорунда и боксита. При подборе зернового состава заполнителя были выявлены оптимальные составы для обоих видов материалов (табл. 3) по значениям коэффициента упаковки $K_{уп}$ и насыпной плотности $\rho_{нас}$ [3]. С использованием подобранного зернового состава были изготовлены массы из 30 % вяжущего и 70 % заполнителя; влажность масс составляла 4,5–5,0 %. Вяжущее представляло собой ИКВ боксита, пластифицированного 5 % латненской глины [20]. Образцы (кубы с ребром 30 мм) фор-

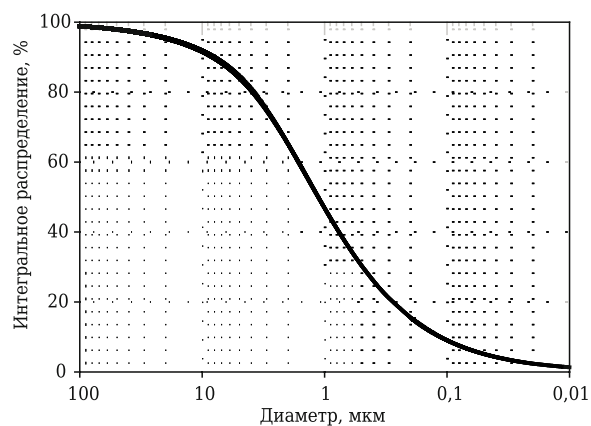


Рис. 1. Зависимость интегрального распределения частиц твердой фазы ИКВ на основе обожженного боксита от их диаметра

Таблица 1. Зерновой состав модельных пластичных масс

Состав	Фракция заполнителя, мм	Содержание заполнителя / глины, %
1	–	– / 100
2	<0,2	70 / 30
3	0,2–0,3	70 / 30
4	0,3–0,5	70 / 30
5	0,5–1,0	70 / 30
6	1,0–2,0	70 / 30

Таблица 3. Оптимальный зерновой состав заполнителя

Материал заполнителя	Содержание, %, фракции, мм		$\rho_{нас}$, г/см ³	$K_{уп}$
	<1	1–2		
Боксит	20	80	1,71	0,54
Корунд	40	60	1,98	0,59

Таблица 2. Структурно-механические свойства модельных пластичных масс

Состав	$E_{уп}$, МПа	$E_{эл}$, МПа	$\eta_{пл}$, МПа·с	P_k , Па	λ	$P_k / \eta_{пл}$, 10 ⁻⁷ с ⁻¹	θ , с	N_ϵ , МДж/с
1	9,2	5,9	940	86	0,61	9,1	261	5,90
2	12,3	9,1	1050	540	0,57	51,4	200	5,65
3	13,6	11,0	1170	1920	0,55	164,1	192	5,53
4	15,0	12,7	1200	3530	0,54	294,1	174	4,96
5	17,3	16,9	4750	4630	0,51	371,0	150	3,72
6	20,2	18,8	5070	5125	0,51	384,0	135	1,78

мовали под давлением 10 МПа, а затем термообработывали при разных температурах.

Выявлено, что $P_{отк}$ образцов из масс с заполнителем из боксита на 2–3 % выше, чем у образцов из масс с заполнителем из корунда (рис. 2, а); при этом с повышением температуры термообработки до 1300 °С $P_{отк}$ обеих систем снижается на 1,0–1,5 % до минимального значения 20,5–22,7 %. Минимальную пористость (см. рис. 2, а) материал на основе корунда (кривая 2) приобретает в интервале 1000–1300 °С; при этом $\sigma_{сж}$ в этом интервале практически не изменяется и составляет 65–70 МПа. У образцов с заполнителем из боксита (см.

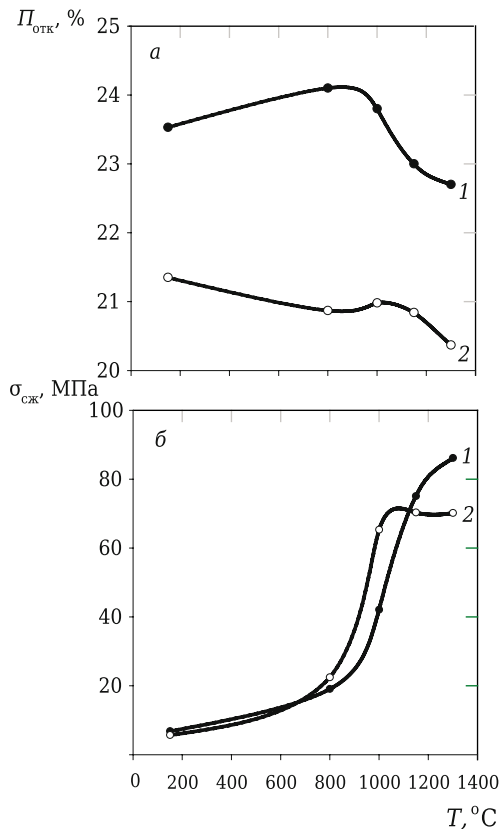


Рис. 2. Зависимости открытой пористости $P_{отк}$ (а) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (б) образцов из масс с заполнителем из обожженного боксита (1) и корунда (2) от температуры термообработки T

рис. 2, б, кривая 1) $\sigma_{сж}$ возрастает до 85–87 МПа вплоть до максимальной температуры 1300 °С, что свидетельствует о спекании материала.

Как отмечалось ранее [10, 11], большое влияние на характеристики материала оказывает содержание вяжущего в системе. Были проведены исследования для выявления влияния массовой доли вяжущего на реотехнологические характеристики пластичных масс. Для этого были взяты массы, в которых содержание вяжущего колебалось от 20 до 40 %. Как показали исследования на пластометре (табл. 4), оптимальными массами для формования являются составы, относящиеся к структурно-механическим типам I и II (рис. 3) [20].

При увеличении содержания вяжущего от 20 до 30 % у масс с заполнителем из корунда наблюдаются снижение $P_{отк}$ на 10–11 % (рис. 4, а, кривая 2) до минимальных значений 20,0–20,5 % и рост $\sigma_{сж}$ на 30–40 МПа (рис. 4, б, кривая 2) до максимального значения 70 МПа. У масс с заполнителем из боксита $P_{отк}$ в этом интервале температур практически не изменяется (см. рис. 4, а, кривая 1), а $\sigma_{сж}$ возрастает на 20–23 МПа

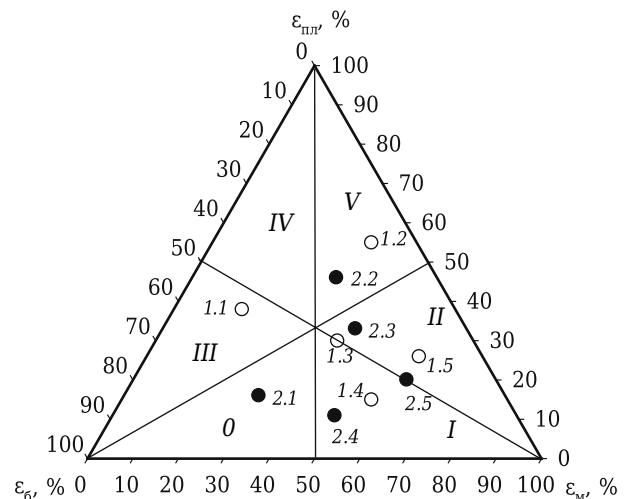


Рис. 3. Деформационная характеристика пластичных масс разных составов (см. табл. 4) с заполнителем из боксита и электрокорунда с разным содержанием вяжущего: I–V — структурно-механические типы

Таблица 4. Структурно-механические свойства пластичных масс с разным содержанием вяжущего

Номер состава	Содержание вяжущего, %	$E_{уп}$, МПа	$E_{эл}$, МПа	$\eta_{пл}$, ГПа·с	P_k , Па	λ	$P_k / \eta_{пл}$, 10^{-8} с^{-1}	θ , с	N_ϵ , МДж/с
<i>Массы с заполнителем из боксита</i>									
1.1	20	22,2	36,5	36,9	11433	0,250	3,89	4038	19,33
1.2	25	17,8	40,6	32,4	9481	0,490	10,80	3348	18,70
1.3	30	16,4	41,1	28,1	4892	0,538	11,30	3043	6,97
1.4	35	12,0	58,8	17,2	3635	0,753	21,10	829	6,49
1.5	40	10,1	65,6	11,7	2604	0,876	51,70	644	5,24
<i>Массы с заполнителем из корунда</i>									
2.1	20	9,78	12,1	21,8	3485	0,276	13,0	3165	13,68
2.2	25	12,48	21,9	18,3	3577	0,367	22,8	2768	12,75
2.3	30	30,6	39,4	8,7	2360	0,440	25,8	1247	9,43
2.4	35	27,4	19,12	13,1	3561	0,386	24,9	2712	10,56
2.5	40	14,6	13,8	21,7	4100	0,180	14,6	3066	11,81

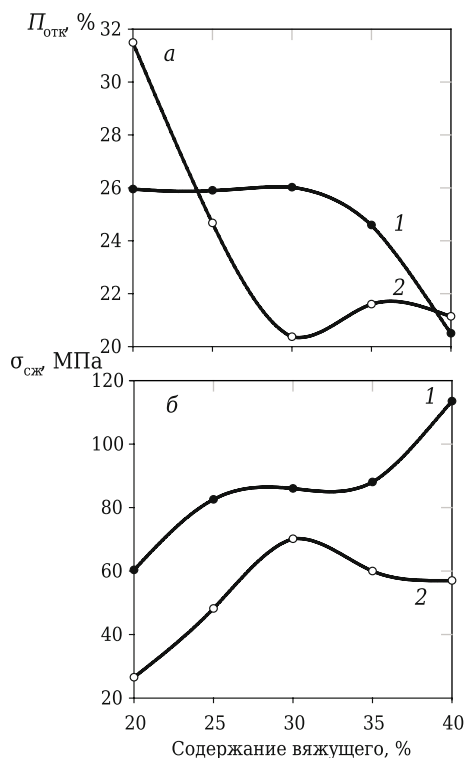


Рис. 4. Зависимости открытой пористости $P_{отк}$ (а) и предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (б) образцов из масс с заполнителем из боксита (1) и корунда (2) от содержания вяжущего

(см. рис. 4, б, кривая 2). При дальнейшем повышении концентрации вяжущего до 40 % у массы с заполнителем из боксита $P_{отк}$ снижается на 4,0–4,5 % до минимального значения 20,5 %, а $\sigma_{сж}$ увеличивается на 27–30 МПа и составляет 110–115 МПа. У масс с заполнителем из корунда в этом интервале наблюдается небольшой рост $P_{отк}$ до 2 %, а $\sigma_{сж}$ почти не изменяется. Из анализа рис. 4 видно, что оптимальное содержание вяжущего для масс с заполнителем из корунда составляет 30 %, из боксита 40 %.

На образцах с заполнителем из боксита, предварительно термообработанных при 1100 и 1300 °С, определяли температуру начала деформации под

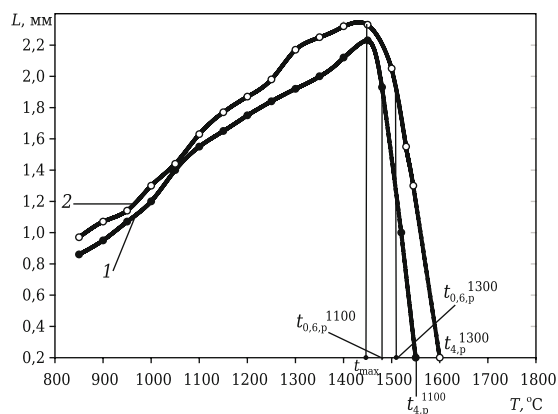


Рис. 5. Деформация L под нагрузкой при высоких температурах образцов массы с заполнителем из боксита, предварительно термообработанных при 1100 (1) и 1300 °С (2)

нагрузкой (рис. 5). Установлено, что максимальная температура начала деформации образцов обоих составов примерно одинакова и составляет 1450 °С, а температура начала деформации образцов, обожженных при 1100 °С, на 50–60 °С ниже, чем у образцов, обожженных при 1300 °С.

Таким образом, установлено влияние диаметра частиц заполнителя пластичной массы на ее основные структурно-механические свойства, подобран оптимальный зерновой состав заполнителя на основе боксита и корунда. С использованием подобранного зернового состава разработаны высокоглиноземистые массы на основе ИКВ боксита, пластифицированного огнеупорной глиной, для формования при низком давлении (до 10 МПа). Разработанные массы характеризуются объемопостоянством при повышенных температурах, высоким пределом прочности при сжатии (>100 МПа) и пониженной пористостью (20–21 %).

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

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Неформованные огнеупоры : справ. изд. В 2 т. Т. II. Свойства и применение неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский. — М. : Теплотехник, 2004. — 400 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной. — СПб. : Лань, 2017. — 344 с.
3. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные керамобетоны : монография / В. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко. — Saarbrücken : LAB LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011. — 188 с.
4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика, ВКВС и керамобетоны. История создания и развития технологий / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника-принт, 2018. — 360 с.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Керамобетоны — заключительный этап эволюции низкоцементных огнеупорных бетонов. Часть 1. / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 11–15.

Pivinskii, Yu. E. Ceramic castables: concluding stage in the evolution of low-cement refractory concretes. Part I / Yu. E. Pivinskii // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 1/2. — P. 3–7.

6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы. Изб. тр. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб, 2003. — 688 с.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Зависимость технологических параметров высококонцентрированных керамических и стекловых вяжущих суспензий сложных составов от химической природы твердой фазы / Ю. Е. Пивинский, В. И.

Онищук, В. А. Дороганов [и др.] // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. — 2016. — № 9. — С. 175–182.

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

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

9. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избр. тр. т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб.: Стройиздат СПб, 2003. — 544 с.

10. **Pivinskij, Yu. E.** Materials on basis of highly concentrated ceramic binding suspensions. Refractories pressing using bauxite-based HCBS / Yu. E. Pivinskij, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 1997. — Vol. 38, № 3/4. — P. 106–110.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Прессование огнеупоров с применением ВКВС на основе боксита / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, И. В. Галенко [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 3. — С. 19–23.

11. **Pivinskii, Yu. E.** Materials on basis of highly concentrated ceramic binding suspensions. Evaluation of method for molding the bauxite ceramic concretes / Yu. E. Pivinskij, D. A. Dobrodon, E. V. Rozhkov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 1997. — Vol. 38, № 5/6. — P. 180–183.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Оценка способов формования бокситовых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, Д. А. Добродон, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 5. — С. 11–14.

12. **Dobrodon, D. A.** Fabrication and properties of binders for high-alumina suspensions. 1. HCBS based on bauxite / D. A. Dobrodon, Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 5/6. — P. 205–210.

Добродон, Д. А. Получение и свойства вяжущих высокоглиноземистых суспензий. ВКВС на основе боксита / Д. А. Добродон, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 6. — С. 21–26.

13. **Pivinskii, Yu. E.** Materials based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). Corundum and corundum-mullite ceramic castables based on plasticized HCBS of bauxite / Yu. E. Pivinskii, V. Yu. Belousova // *Refract. Ind. Ceram.* — 1999. — Vol. 40, № 9/10. — P. 391–395.

Пивинский, Ю. Е. Материалы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). Корундовые и корундомуллитовые керамобетоны на основе пластифицированных ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, В. Ю. Белоусова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 9. — С. 13–18.

14. **Pivinskii, Yu. E.** The effect of thinning agents on rheological and technological properties of the bauxite HCBS system / Yu. E. Pivinskii, Yu. N. Ermak, A. V. Cherevatova, N. A. Shapovalov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2003. — Vol. 44, № 3. — P. 169–174.

Пивинский, Ю. Е. О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / Ю. Е. Пивинский, Ю. Н. Ермак, А. В. Череватова, Н. А. Шаповалов // Новые огнеупоры. — 2003. — № 5. — С. 91–97.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Refractory plastic mixtures based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). 1. Structural and mechanical properties of suspensions (pastes) of refractory clays / Yu. E. Pivinskii, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 125–130.

Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). I. Структурно-механические свойства суспензий (паст) огнеупорных глин / Ю. Е. Пивинский, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 4. — С. 14–19.

16. **Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). II. Structural and mechanical properties of plasticized HCBS in the system SiO₂ – clay / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, E. A. Doroganov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 106–110.

Дороганов, В. А. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). II. Структурно-механические свойства пластифицированных ВКВС в системе SiO₂ – глина / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, Е. А. Дороганов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 3. — С. 17–21.

17. **Doroganov, V. A.** Refractory plastic masses based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS). III. Structural-mechanical properties of plasticized masses based on bauxite HCBS and characterization of materials derived from them / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 3/4. — P. 151–156.

Дороганов, В. А. Огнеупорные пластичные массы на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС). III. Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС боксита и некоторые характеристики материалов на их основе / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 4. — С. 18–23.

18. **Doroganov, V. A.** Structure-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamotte / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.

Дороганов, В. А. Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 62–68.

19. **Doroganov, V. A.** Plastic molding refractory mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions of high alumina fireclay / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii, E. I. Evtushenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 2007. — Vol. 48, № 1. — P. 63–68.

Дороганов, В. А. Огнеупорные массы пластического формования на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский, Е. И. Евтушенко // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 120–127.

20. **Doroganov, V. A.** Structure-mechanical properties of plasticized mixes based on highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) of high-alumina chamotte / V. A. Doroganov, Yu. E. Pivinskii // *Refract. Ind. Ceram.* — 2005. — Vol. 46, № 2. — P. 120–126.

Дороганов, В. А. Структурно-механические свойства пластифицированных масс на основе ВКВС высокоглиноземистого шамота / В. А. Дороганов, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 62–68. ■

Получено 07.05.19

© О. В. Гавшина, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, В. И. Онищук, Ю. Н. Трепалина, 2019 г.

Д. т. н. **Б. Л. Красный**¹, к. т. н. **К. И. Иконников**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

УДК 666.762.854:666.3.015.4

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ГОРЯЧИХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ (Обзор)*

Приведен аналитический обзор литературы по оксидным керамическим связующим, которые используются для получения пористых карбидкремниевых материалов. Определены наиболее перспективные керамические связующие и приведены свойства материалов на основе данных керамических связующих. Рассмотрены механизмы действия модификаторов, позволяющих снизить температуру термообработки до 100 °С.

Ключевые слова: карбид кремния, пористая проницаемая керамика, очистка газов.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее острых экологических проблем производства различных отраслей промышленности является высокий уровень выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух. В связи с ужесточением экологического законодательства и переходом на комплексные экологические разрешения [1] предприятиям необходимо осуществлять ряд мер по снижению выбросов загрязняющих веществ.

Основным источником загрязнения атмосферного воздуха в отходящих газах является пыль, которая негативно влияет как на окружающую среду, так и на здоровье человека. Пыль состоит в основном из частиц размерами 0,5–40 мкм [2]. В зависимости от вида производства пыль имеет различный химический состав и включает оксиды металлов и неметаллов, тяжелые металлы, сажу. Для очистки загрязненных отходящих газов применяют рукавные фильтры или электрофильтры. Несмотря на то что эти агрегаты обладают высокой степенью очистки, температура их применения ограничена 260 °С [3]. Однако на многих производствах темпера-

тура отходящих газов может достигать 1000 °С [4–19]. Таким образом, необходимо производить охлаждение отходящих газов до заданной температуры. На современном этапе развития технологий эта процедура осуществляется разбавлением горячих газов холодным воздухом или орошением. В первом случае многократно увеличивается объем фильтруемых газов, во втором появляется необходимость создания замкнутой системы оборотной воды [20].

Фильтрация горячих отходящих газов позволит исключить стадию разбавления. Попутно появляется возможность осуществлять рекуперацию тепловой энергии, что значительно повысит эффективность использования невозобновимых источников энергии (газ, мазут, уголь) [21]. В процессе очистки частицы, удаляемые из отходящих газов, остаются на пористой перегородке. С течением времени увеличивающийся слой пыли при осаждении на пористой перегородке значительно повышает ее гидравлическое сопротивление. Поэтому в процессе срока службы фильтрующего элемента необходимо производить его регенерацию с применением обратной продувки импульсом воздуха с последующим удалением образовавшегося осадка в специальные емкости [22]. Исходя из условий работы установки, фильтрующие элементы для очистки горячих отходящих газов должны обладать высокой механической прочностью, термостойкостью, химической, коррозионной и эрозийной стойкостью к веществам, содержащимся в отходящих газах, выдерживать температуру до 1000 °С.

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (16–17 мая 2019 г., Москва).



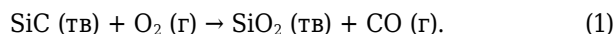
К. И. Иконников
E-mail: elendevl@gmail.com

Пористые проницаемые керамические материалы способны выдерживать температуру до 1000 °С [2]. Существуют два вида керамических фильтров для очистки горячих отходящих газов: волокнистые и зернистые. В волокнистых фильтрах основным компонентом обычно являются алюмосиликатные волокна и пористость фильтра может достигать порядка 90 %. Волокнистые фильтры имеют высокую проницаемость, но при этом обладают низкой механической прочностью из-за рыхлой структуры волокон. Кроме того, в процессе очистки волокнистого фильтра необходимо контролировать силу импульса сжатого воздуха для устранения преждевременного разрушения фильтрующих элементов. Зернистые керамические фильтры состоят из связанных зерен абразивного материала (как правило, SiC) и керамической связки, представляющей собой неорганическое соединение. Фильтры имеют пористость порядка 40 %, высокую механическую прочность (предел прочности при диаметральной сжатии >20 МПа), химическую и термическую стойкость [23].

Керамическое связующее является важной составляющей зернистых фильтров, так как оно определяет конечные эксплуатационные характеристики изделия. Существует множество керамических связок с разной природой (нитридная, волокнистая, карбидкремниевая, кремнеземистая, алюмосиликатная и т. д.) [24–27]. В настоящей работе уделено особое внимание влиянию оксидных керамических связок на конечные свойства пористых материалов для горячей газоочистки, так как с применением таких связок можно получить пористые материалы на основе карбида кремния в окислительных условиях и при относительно низких температурах. Среди оксидных керамических связок большое внимание в настоящее время уделяется муллитовой, кордиеритовой и кремнеземистой связкам. Ниже подробно будут рассмотрены все вышеупомянутые материалы.

КЕРАМИЧЕСКОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА

Получение пористых карбидкремниевых материалов возможно с помощью частичного окисления зерен карбида кремния в окислительной среде. В рабочем интервале температур (как обжига изделий, так и их эксплуатации) SiC подвержен пассивному окислению [28–30] по реакции



В работе [31] исследовали механизм окисления зерен SiC разного размера. Установлено, что кинетика окисления зерен SiC описывается параболической кривой. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией окисления SiC является диффузия ионов кислорода через об-

разующийся слой SiO₂. С помощью термогравиметрического анализа исследовано влияние размера зерен SiC на процесс их окисления [32]. По увеличению массы системы была установлена температура начала процесса окисления. Так, в результате использования частиц с размером зерен 0,2 мкм температура начала окисления зерен SiC составляет 783 °С, энергия активации 82,6 кДж/моль. В то время как для зерен SiC размером 1,2 мкм аналогичные показатели составляют 843 °С и 110,7 кДж/моль соответственно. Для зерен SiC со средним размером 15 мкм энергия активации составляет 270 кДж/моль [33].

В результате взаимодействия с кислородом на поверхности зерен SiC образуется пленка SiO₂, которая придает пористой керамике прочность. Большую роль в окислении зерен SiC играет температура обжига. В процессе синтеза окисленный слой может претерпевать различные полиморфные превращения. Установлено [34], что окисление SiC начинается при температуре выше 750 °С, при этом образуется аморфный слой SiO₂. По результатам дифференциального термического анализа (ДТА), выше 883 °С аморфный кремнезем начинает переходить в кристобалит, что также подтверждается образованием небольшого пика кристобалита. В работе [35] получена пористая керамика на основе SiC в окислительной среде при 1450 °С с выдержкой 1 ч. Установлено, что с уменьшением размера зерен SiC предел прочности при изгибе такой керамики значительно увеличивается. Пористая керамика, полученная из порошка SiC с размером зерен 2,3 мкм, обладала открытой пористостью 36 % и пределом прочности при изгибе 40 МПа (рис. 1). При уменьшении размера частиц до 0,3 мкм открытая пористость материала снижалась до 31,5 %, при этом предел прочности при изгибе увеличивался до 133 МПа. Такое значительное повышение прочности материала связано с ростом количества контактов между зёрнами SiC через кремнеземистую пленку. При 1450 °С образуются достаточно массивные соединительные перешейки, которые придают материалу значительную механическую прочность.

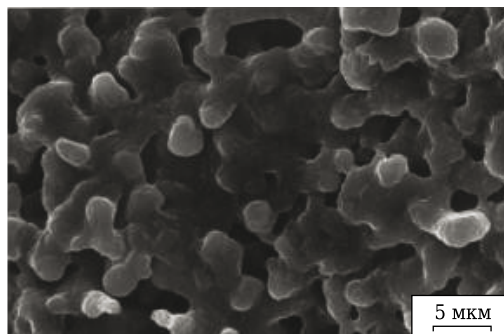
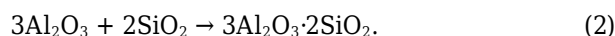


Рис. 1. Микроструктура пористой керамики на основе SiC, полученная путем окисления при 1450 °С [35]

КЕРАМИЧЕСКОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

Муллитовая керамическая связка и карбид-кремниевая матрица обладают близкими ТКЛР, что обеспечивает хорошую совместимость карбида кремния и муллита. Кроме того, муллитовая керамическая связка благодаря высокой химической стойкости защищает зерна SiC от окисления при обжиге и в процессе эксплуатации. Так, авторы статьи [34] получили пористую керамику путем смешения кальцинированного боксита с зернами карбида кремния. Установлено, что при обжиге в воздушной среде окисление SiC начинается при 900 °С и с повышением температуры происходит интенсивней, о чем свидетельствуют пики на рентгенограмме. Таким образом, при взаимодействии кальцинированного боксита с SiO₂, образующимся в результате окисления SiC, происходит синтез муллита по реакции

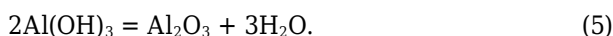
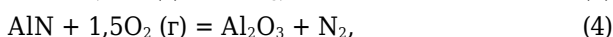


Для определения оптимальных параметров обжига было исследовано влияние температуры обжига на конечные свойства материала. Материал обжигали от 1350 до 1500 °С с шагом подъема температуры 50 °С. Наилучшие свойства были достигнуты при 1400 °С: образцы обладали наибольшим пределом прочности при изгибе (85,2 МПа) и открытой пористостью 31,4 %.

Получена керамика на основе карбида кремния с муллитовой связкой [36]. Температура обжига материала от 1400 до 1550 °С. По данным термогравиметрического анализа, окисление SiC происходило выше 750 °С, выше 1100 °С начинался переход аморфного SiO₂ в α-кristобалит. По данным РФА, при 1400 °С материал в основном состоял из карбида кремния, кристобалита и корунда (α-Al₂O₃); на рентгенограмме присутствовал также небольшой пик муллита. Таким образом, при 1400 °С начинается синтез муллита, что подтверждается также диаграммой состояния Al₂O₃–SiO₂ [37]. При 1500–1550 °С уменьшается содержание Al₂O₃, что указывает на активный синтез муллита. При 1400 °С SiO₂ еще не образует расплав, происходит только его вязкое размягчение. Частицы Al₂O₃ проникают в размягченный SiO₂, создавая тем самым зародыши кристаллов муллита. При повышении температуры вязкость расплава SiO₂ резко снижается, при этом растворяется большее количество ионов Al³⁺. При 1500 °С и выше кристобалит полностью переходит в расплав и реагирует с Al₂O₃. Вследствие небольших расстояний при спекании за счет вязкого движения вещества облегчается взаимная диффузия ионов, интенсифицируя тем самым муллитобразование. После синтеза достаточного количества муллита появляется граница раздела фаз SiO₂ – муллит

– Al₂O₃. Дальнейшее образование муллита лимитируется диффузией ионов Al₂O₃ и SiO₂ через слой 3Al₂O₃·2SiO₂. Таким образом, интенсивное образование муллита происходит при 1500 °С и выше. Предел прочности при изгибе материалов, обожженных в интервале от 1400 до 1550 °С, увеличивается от 5,1 до 24 МПа. Значительное упрочнение материала достигается выше 1500 °С, подтверждая тем самым механизм образования муллита.

Исследовано влияние природы источника алюминия на свойства пористой карбидкремниевой керамики на муллитовой связке [38]. В качестве источника алюминия использовали металлический Al, AlN, Al(OH)₃ и Al₂O₃. В первых трех случаях Al₂O₃ образуется по реакциям:



При использовании AlN материал обладал наименьшим пределом прочности при изгибе. Этот факт авторы [38] связывают с тем, что присутствующий в качестве примеси SiO₂ может подавлять окисление AlN, замедляя скорость диффузии кислорода и снижая интенсивность образования SiO₂.

Для улучшения механических свойств материала, а также для снижения температуры обжига используют различные спекающие добавки. Так, исследовано влияние добавок оксидов щелочноземельных металлов в карбидкремниевую керамику с муллитовой связкой [39]. Введение оксидов кальция, магния и стронция увеличивало содержание муллита в конечной композиции за счет образования жидкой фазы, обеспечивающей рост скорости диффузии ионов кремния и алюминия. Получены материалы без добавок и с добавками оксидов щелочноземельных металлов, и проведены их сравнительные испытания. Установлено, что наиболее перспективной является добавка оксида стронция. При открытой пористости 46 % керамика с муллитовой связкой обладала пределом прочности при изгибе 44 МПа, в то время как без спекающих добавок ее предел прочности при изгибе составлял всего 6 МПа при открытой пористости 49 %. Кроме того, температура обжига образцов керамики от 1350 до 1450 °С, что на 100 °С ниже, чем указано в имеющихся источниках [34, 39].

Добавка Y₂O₃ позволяет улучшить механические свойства материала при пониженной температуре обжига. В данном случае происходит образование метастабильного эвтектического расплава в системе Al₂O₃–Y₂O₃–SiO₂ при более низких температурах [40], чем в случае с эвтектическим расплавом системы Al₂O₃–SiO₂. Снижение температуры образования муллита происходит за счет увеличения скорости диф-

фузии кислорода к поверхности зерен карбида кремния, существенно интенсифицируя тем самым образование SiO_2 и позволяя ему быстрее реагировать с Al_2O_3 через метастабильный расплав. В качестве исходных материалов использован SiC со средним размером зерен 20 мкм, Al_2O_3 со средним размером зерен 0,6 мкм, Y_2O_3 со средним размером зерен 5 мкм, в качестве выгорающей добавки — графит со средним размером частиц 20 мкм. Установлено, что при 1450 °C степень окисления SiC без добавки Y_2O_3 составляет 17,1 %, а при повышении содержания Y_2O_3 до 4,5 мас. % она увеличивается до 53,9 %. Пористость материала снижается от 49,9 до 41,8 %, предел прочности при изгибе увеличивается от 9,8 до 27,5 МПа при повышении количества Y_2O_3 до 1,5 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания Y_2O_3 до 4,5 мас. % приводит к снижению предела прочности при изгибе материала до 24,1 МПа. Это связано с тем, что муллит и кристобалит улучшают механические свойства материала, а стеклофаза в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, образующаяся в закрытых порах, ухудшает их. Исследована термостойкость образцов с 3 мас. % Y_2O_3 по режиму 1200 °C – 20 °C (вода) [41]. После первой теплосмены предел прочности при изгибе образцов снизился от 26 до 8 МПа; дальнейшие теплосмены не приводили к уменьшению прочности. Снижение предела прочности при изгибе после первой теплосмены связано с образованием трещин, образующихся в результате термомеханических напряжений, возникающих при резком перепаде температуры. При последующих теплосменах трещинообразование не происходило, так как дефекты, возникшие при первой теплосмене, эффективно рассеивали возникающие напряжения.

Исследована добавка V_2O_5 для получения пористой керамики на основе карбида кремния [42]. В качестве исходных компонентов использовали порошок SiC со средним размером зерен 23 мкм, а также $\text{Al}(\text{OH})_3$. Образцы обжигали в воздушной среде при 1000–1300 °C. Увеличение количества V_2O_5 до 4 мас. % повышало степень окисления SiC от 3 до 29 % уже при 1100 °C. При увеличении содержания V_2O_5 до 5 мас. % степень окисления SiC не изменялась. На рис. 2 показана микроструктура образцов с разным содержанием V_2O_5 . Установлено, что даже при 1300 °C в образцах без добавки не происходит взаимодействия между Al_2O_3 и SiO_2 . По данным РФА, небольшое количество муллита обнаружено при температуре обжига образцов 1400 °C.

В образцах, содержащих 4 мас. % V_2O_5 и обожженных при 1100 °C, по данным РФА, присутствует небольшое количество муллита (см. рис. 2, в). Таким образом, V_2O_5 позволяет уменьшить энергию муллитообразования и тем самым снизить температуру обжига материала.

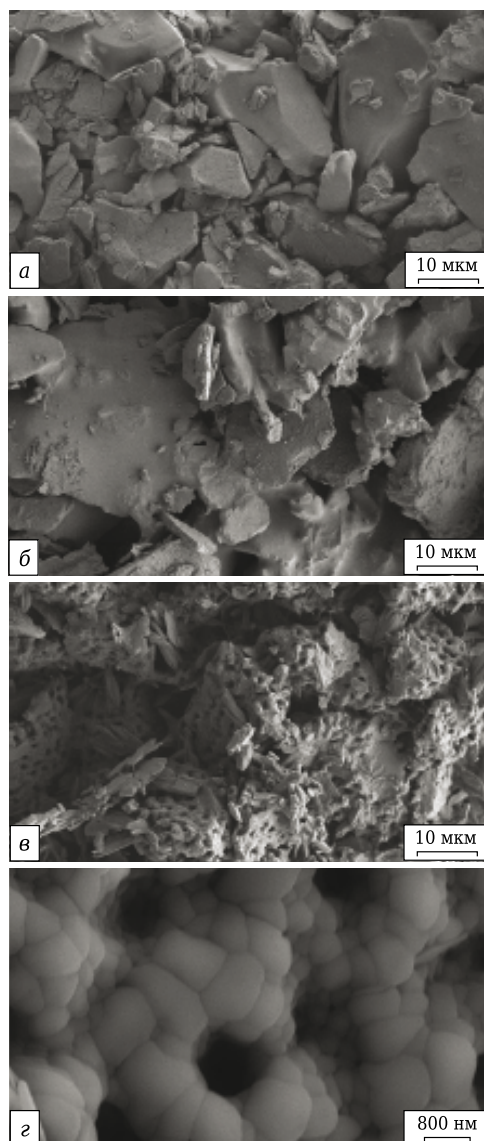


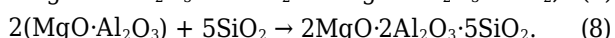
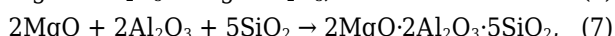
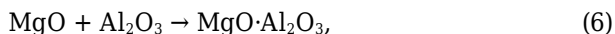
Рис. 2. Микроструктура образцов пористой керамики на основе карбида кремния с муллитовой связкой без добавки, обожженных при 1300 (а) и 1400 °C (б), и с добавкой 4 мас. % V_2O_5 , обожженных при 1100 °C (в, г) [42]

КЕРАМИЧЕСКОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТА

Фильтрующие элементы, предназначенные для очистки горячих отходящих промышленных газов, должны обладать высокой термостойкостью. Как известно, на способность противостоять термическому шоку значительно влияет ТКЛР добавки. При введении в состав композиции второй фазы, обладающей низким ТКЛР, термостойкость материала возрастает. Среди всех известных материалов наименьшим ТКЛР обладают такие соединения, как сподумен и кордиерит. По данным [43], ТКЛР кордиерита составляет $1\cdot 10^{-6}$ – $3\cdot 10^{-6}$ K⁻¹, сподумена $1,85\cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Однако химическая стойкость кордиерита в несколько раз выше, чем у сподумена. Таким об-

разом, в качестве керамического связующего целесообразнее использовать кордиерит.

Авторы публикации [44] использовали кордиеритовую керамическую связку для получения карбидкремневой керамики. В качестве исходных компонентов были выбраны высокочистые оксиды алюминия и магния, в то время как SiO₂ образовывался по реакции (1) окисления зерен SiC в процессе обжига материала. Образование кордиерита происходило по реакциям:



В работе было исследовано влияние температуры обжига на конечные свойства пористых материалов. Установлено, что при повышении температуры обжига от 1200 до 1400 °С открытая пористость материала уменьшалась от 52 до 42 %, предел прочности при изгибе возрастал от 11 до 26 МПа в интервале от 1200 до 1350 °С. При повышении температуры от 1350 до 1400 °С предел прочности при изгибе уменьшался до 23 МПа. Вероятнее всего, ухудшение прочностных характеристик связано с рекристаллизацией кордиерита, который имеет весьма узкий интервал спекания [43].

Синтезирована кордиеритовая керамическая связка из природных материалов [45]. В качестве исходных компонентов были использованы каолинитсодержащая глина и тальк, а также оксид алюминия. По данным ДТА установлено, что синтез кордиерита начинается при 1351 °С, однако результаты РФА показали присутствие интенсивных пиков кордиерита уже при температуре обжига 1300 °С. Основываясь на данных этих двух методов анализа, автор [45] выбрал температуру обжига 1360 °С. После термообработки карбидкремневая керамика с 40 мас. % кордиеритовой керамической связки обладала пределом прочности при изгибе 54,6 МПа и пористостью 27,6 %. Термостойкость ма-

териала определяли по потере прочности после термоударов по режиму 1000 °С – вода. Для этих испытаний был выбран материал с пределом прочности при изгибе 30,1 МПа и открытой пористостью 43,4 %. После первого термоудара предел прочности уменьшился практически в 2,5 раза и достиг 12,3 МПа, однако последующие термоудары не вызывали деградации механических свойств. Полученные результаты свидетельствуют о высокой термостойкости материала, что предполагает применение изделий на его основе в качестве фильтрующих элементов для очистки горячих отходящих газов.

Для снижения температуры обжига пористых карбидкремневых материалов с кордиеритовой керамической связкой применяют различные добавки, в частности CeO₂ в качестве модификатора [46]. Исходными компонентами являлись SiC со средним размером частиц 10 мкм, Al₂O₃ и MgO. По данным РФА установлено, что ионы Ce⁴⁺ не растворяются в кристаллической решетке кордиерита. Введение этого модификатора значительно влияет на интенсивность фазообразования в системе, повышая содержание кордиерита; при этом снижается содержание алюмомагнезиальной шпинели. Увеличение количества CeO₂ в составе до 2 мас. % приводит к большему содержанию кордиерита при температуре обжига 1250 °С, чем в составе без добавки, обожженном при 1350 °С. Однако дальнейшее повышение количества CeO₂ не увеличивает степень окисления зерен SiC. Как было показано выше, лимитирующей стадией процесса окисления зерен SiC является диффузия молекулярного кислорода через растущую оксидную пленку. Добавка CeO₂ позволяет снизить вязкость расплава, облегчая тем самым фазообразование кордиерита. Высокое содержание кордиерита замедляет процессы диффузии молекулярного кислорода. На рис. 3 показана микроструктура образцов с разным количеством добавки CeO₂, обожженных при различных температурах.

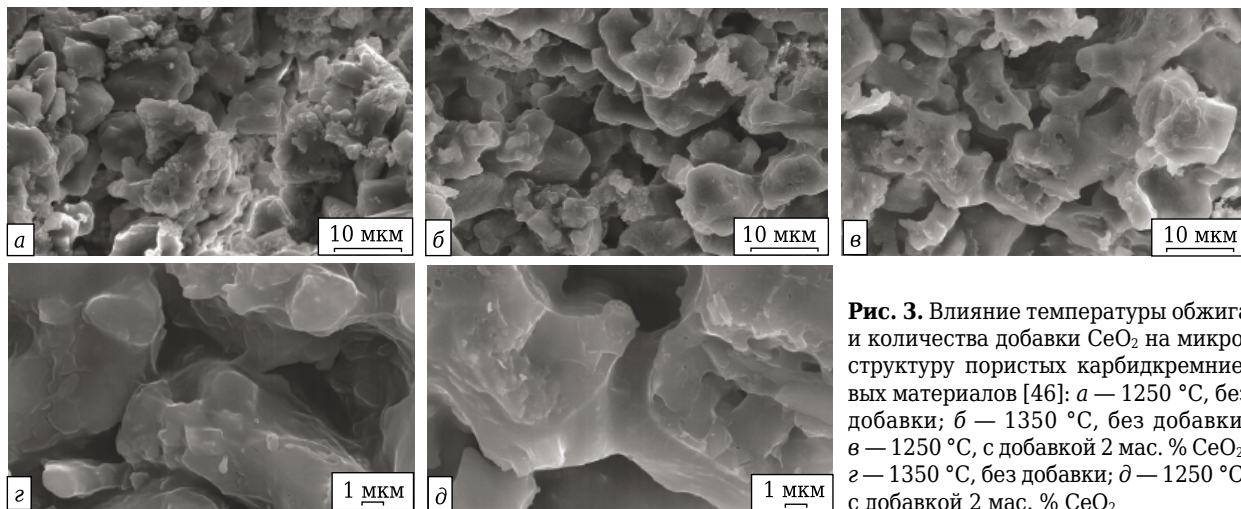


Рис. 3. Влияние температуры обжига и количества добавки CeO₂ на микроструктуру пористых карбидкремневых материалов [46]: а — 1250 °С, без добавки; б — 1350 °С, без добавки; в — 1250 °С, с добавкой 2 мас. % CeO₂; г — 1350 °С, без добавки; д — 1250 °С, с добавкой 2 мас. % CeO₂

В образцах без добавки, полученных при 1250 °С, выявлено присутствие агрегированных частиц на поверхности зерен SiC. Это свидетельствует о том, что порошки оксидов алюминия и магния находятся в непрореагировавшем состоянии (см. рис. 3, а). При повышении температуры обжига до 1350 °С наблюдаются хорошо различимые соединительные перешейки между зёрнами SiC. Этот факт, а также результаты РФА показывают, что при этой температуре образуется кордиерит. На рис. 3, г, д видно, что образцы с 2 мас. % CeO_2 имеют более массивные перешейки, чем образцы без добавки. На основании данных РФА и электронной микроскопии можно заключить, что добавка CeO_2 способствует протеканию реакции образования кордиерита за счет увеличения скорости диффузии ионов основных компонентов.

Увеличение количества добавки CeO_2 снижает пористость образцов от 56 до 40 % при температуре обжига 1200 °С. Показано, что в образцах без добавки открытая пористость при повышении температуры обжига снижается от 56 до 42 %, а в образцах с 4 мас. % CeO_2 — от 42 до 31 %. При этом предел прочности материала при изгибе повышается от 5 до 36 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пористая керамика с кремнеземистой связкой характеризуется пределом прочности при изгибе до 133 МПа и открытой пористостью 31,5 %, с муллитовой связкой — соответственно до 85,2 МПа и 31,4 %, с кордиеритовой связкой — соответственно до 54,6 МПа и 27,6 %. Однако ис-

пользование кремнеземистой связки затруднено ввиду следующих причин:

- SiO_2 обладает обширным полиморфизмом, и при использовании рабочих температур высокая вероятность перехода $\alpha \rightarrow \beta$ -кristобалит с изменением объема до 3 %. Это обуславливает возникновение напряженного состояния на границе раздела между SiO_2 и SiC с последующим трещинообразованием и значительной деградацией механических свойств [43, 47];

- присутствие свободного SiO_2 в карбид-кремниевых материалах обеспечивает активное взаимодействие с оксидами щелочных металлов, содержащимися в отходящих газах, с образованием новых кристаллических фаз с низкими прочностными характеристиками. Это приводит к деградации прочностных характеристик пористой керамики [48].

Таким образом, наиболее перспективными керамическими связующими для пористых карбидкремниевых материалов, предназначенных для фильтрации горячих дымовых газов, являются муллитовое и кордиеритовое. Температура обжига таких материалов составляет соответственно 1500 и 1360 °С. Применение модификаторов позволяет снизить температуру термообработки материала. Применение Y_2O_3 и SrO_2 в качестве модификатора обеспечивает снижение температуры обжига до 1450 °С, V_2O_5 — до 1400 °С для муллитового связующего. Для кордиеритового связующего добавка CeO_2 позволяет снизить температуру термообработки до 1250 °С. Действие модификаторов основано на увеличении скорости диффузии основных компонентов за счет образования жидкой фазы.

Библиографический список

1. Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ.
2. **Красный, Б. Л.** Керамические фильтры — реальные возможности для эффективного пылеудаления из горячих отходящих газов / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Ю. Вальдберг // Новые огнеупоры. — 2005. — № 2. — С. 33–37.
3. **Троицкий, А. А.** Электрофильтры, рукавные фильтры, трубы Вентури и другие типы газоочистного оборудования. Новейшие разработки экологической машиностроительной группы «ФИНГО» / А. А. Троицкий, В. А. Гузаев // Пылегазоочистка-2009 : междунар. конф. (Москва, 29–30 сентября 2009 г.). — М. : ООО ИНТЕХЭКО, 2009. — С. 12–16.
4. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 26–2017 «Производство чугуна, стали и ферросплавов». — М. : Бюро НДТ, 2017. — 478 с.
5. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 27–2017 «Производство изделий дальнейшего передела черных металлов». — М. : Бюро НДТ, 2017. — 394 с.
6. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 3–2015 «Производство меди». — М. : Бюро НДТ, 2015. — 344 с.
7. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 4–2015 «Производство керамических изделий». — М. : Бюро НДТ, 2015. — 222 с.
8. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 5–2015 «Производство стекла». — М. : Бюро НДТ, 2015. — 89 с.
9. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 6–2015 «Производство цемента». — М. : Бюро НДТ, 2015. — 293 с.
10. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 7–2015 «Производство извести». — М. : Бюро НДТ, 2015. — 125 с.
11. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 11–2016 «Производство алюминия». — М. : Бюро НДТ, 2016. — 146 с.
12. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 12–2016 «Производство никеля и кобальта». — М. : Бюро НДТ, 2016. — 194 с.
13. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 13–2016 «Производство цинка, кадмия, свинца». — М. : Бюро НДТ, 2016. — 253 с.
14. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14–2016 «Производство драгоценных металлов». — М. : Бюро НДТ, 2016. — 173 с.

15. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 21–2016 «Производство оксида магния, гидроксида магния, хлорида магния». — М. : Бюро НДТ, 2016. — 156 с.
16. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 22–2016 «Очистка выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух при производстве продукции (товаров), а также при проведении работ и оказании услуг на крупных предприятиях». — М. : Бюро НДТ, 2016. — 198 с.
17. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 9–2015 «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)». — М. : Бюро НДТ, 2015. — 249 с.
18. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30–2017 «Переработка нефти». — М. : Бюро НДТ, 2017. — 635 с.
19. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 38–2017 «Сжигание топлива на крупных установках производства энергии». — М. : Бюро НДТ, 2017. — 322 с.
20. **Вальдберг, А. Ю.** Фильтры для очистки промышленных газов : уч. пособие / А. Ю. Вальдберг, В. П. Александров. — М. : МГУИЭ, 2009. — 204 с.
21. **Красный, Б. Л.** Высокотемпературная очистка горячих дымовых газов промышленных печей от пыли фильтрующими элементами из пористой проницаемой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2006. — № 3. — С. 43–48.
22. **Панов, С. Ю.** Анализ условий проведения процесса регенерации высокотемпературных фильтров при пылеулавливании в огнеупорном производстве / С. Ю. Панов, Ю. В. Красовицкий, З. С. Гасанов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 6. — С. 55–58.
23. **Heidenreich, S.** Hot gas filtration — a review / S. Heidenreich // Fuel. — 2013. — Vol. 104. — P. 83–94.
24. **Eom, J.-H.** Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: a review / J.-H. Eom, Y.-W. Kim, S. Raju // J. Asian Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 1, № 3. — P. 220–242.
25. **Han, F.** High gas permeability of SiC porous ceramic reinforced by mullite fibers / F. Han, Z. Zhong, Y. Yang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36, № 16. — P. 3909–3917.
26. **Han, F.** Preparation and characterization of SiC whisker-reinforced SiC porous ceramics for hot gas filtration / F. Han, Z. Zhong, W. Xing, Y. Fan // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2015. — Vol. 54, № 1. — P. 226–232.
27. **Kim, B.-H.** Fabrication of fiber-reinforced porous ceramics of Al_2O_3 – mullite and SiC – mullite systems / B.-H. Kim, Y.-H. Na // Ceram. Int. — 1995. — Vol. 21, № 6. — P. 381–384.
28. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 216 с.
29. **Roy, J.** Oxidation behavior of silicon carbide: a review / J. Roy, S. Chandra, S. Das, S. Maitra // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2014. — Vol. 38, № 1. — P. 29–39.
30. **Luthra, K. L.** Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride / K. L. Luthra // J. Am. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 74, № 5. — P. 1095–1103.
31. **Hou, X.** Model of oxidation of SiC microparticles at high temperature / X. Hou, K. Chou // Corrosion Science. — 2008. — Vol. 50, № 8. — P. 2367–2371.
32. **Quanli, J.** Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders / J. Quanli, Z. Haijun, L. Suping, J. Xiaolin // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33, № 2. — P. 309–313.
33. **Hou, X.** Influence of particle size distribution on oxidation behavior of SiC powder / X. Hou, G. Zhang, K.-C. Chou // J. Alloys Compd. — 2009. — Vol. 477, № 1/2. — P. 166–170.
34. **Bai, C.** Fabrication and properties of mullite-bonded porous SiC membrane supports using bauxite as aluminum source / C. Bai, Y. Li, Z. Liu [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 3. — P. 4391–4400.
35. **She, J.-H.** Oxidation bonding of porous silicon carbide ceramics with synergistic performance / J.-H. She, T. Ohji, S. Kanzaki // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 24, № 2. — P. 331–334.
36. **Галахов, Ф. Я.** Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1 / Ф. Я. Галахов. — Л. : Наука, 1985. — 284 с.
37. **Manoj Kumar, B. V.** Effect of aluminum source on flexural strength of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics / B. V. Manoj Kumar, J.-H. Eom, Y.-W. Kim [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2010. — Vol. 118. — P. 13–18.
38. **Choi, Y.-H.** Effect of alkaline earth metal oxide addition on flexural strength of porous mullite-bonded silicon carbide ceramics / Y.-H. Choi, Y.-W. Kim, I.-S. Han, S.-K. Woo // J. Mater. Sci. — 2010. — Vol. 45, № 24. — P. 6841–6844.
39. **Ding, S.** Effect of Y_2O_3 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics / S. Ding, S. Zhu, Y. Zeng, D. Jiang // Ceram. Int. — 2006. — Vol. 32, № 4. — P. 461–466.
40. **Барзаковский, В. П.** Диаграммы состояния силикатных систем : справочник. Вып. третий. Тройные силикатные системы / В. П. Барзаковский, А. И. Бойкова, Н. Н. Курцева [и др.]. — Л. : Наука, Ленингр. отд., 1972. — 448 с.
41. **Ding, S.** Thermal shock behaviour of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics with yttria addition / S. Ding, Y.-P. Zeng, D. Jiang // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2007. — Vol. 40, № 7. — P. 2138–2142.
42. **Li, Y.** Effect of V_2O_5 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics / Y. Li, C. Bai, X. Deng [et al.] // Ceram. Int. — 2014. — Vol. 40, № 10. — P. 16581–16587.
43. **Андреанов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособие для вузов / Н. Т. Андреанов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : РИФ «Стройматериалы», 2012. — 496 с.
44. **Liu, S.** Fabrication and characterization of cordierite-bonded porous SiC ceramics / S. Liu, Y.-P. Zeng, D. Jiang // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 35, № 2. — P. 597–602.
45. **Zhu, S.** Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics / S. Zhu, S. Ding, H. Xi [et al.] // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33, № 1. — P. 115–118.
46. **Liu, S.** Effects of CeO_2 addition on the properties of cordierite-bonded porous SiC ceramics / S. Liu, Y.-P. Zeng, D. Jiang // Ceram. Int. — 2009. — Vol. 29, № 9. — P. 1795–1802.
47. **Pastila, P.** Environmental effects on microstructure and strength of SiC-based hot gas filters / P. Pastila, V. Helanti, A.-P. Nikkilä, T. Mäntylä // J. Eur. Ceram. Soc. — 2001. — Vol. 21, № 9. — P. 1261–1268.
48. **Schaafhausen, S.** Corrosion of alumina and mullite hot gas filter candles in gasification environment / S. Schaafhausen, E. Yazhenskikh, A. Walch [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 15/16. — P. 3301–3312. ■

Получено 11.04.19

© Б. Л. Красный, К. И. Иконников,
М. А. Вартамян, О. И. Родимов, 2019 г.

Д. т. н. **И. Д. Кашеев**, **А. Э. Глызина**, д. т. н. **А. Б. Финкельштейн**,
А. А. Шеффер, **И. Р. Иштуганов**, к. т. н. **И. А. Павлова** (✉)

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет»,
Екатеринбург, Россия

УДК 666.951:662.998-492]:669.715

НЕФОРМОВАННЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Приведены результаты исследований диатомитов Ильинского месторождения (Свердловская обл.) для изготовления неформованных теплоизоляционных материалов и их применения в качестве изолирующих материалов в тиглях с алюминиевым расплавом. Использование диатомита в качестве теплоизолирующего материала позволяет сократить расход электроэнергии при выдержке алюминиевого расплава в тигельной печи сопротивления, препятствует появлению водородной пористости и не приводит к насыщению расплава кремнием.

Ключевые слова: диатомит, неформованные теплоизоляционные засыпки, расплав алюминия, защита зеркала металла.

Алюминиевые сплавы широко применяются в современной технике [1] за счет высокой удельной прочности, коррозионной стойкости, а также низкой температуры плавления, которая позволяет использовать для производства из них отливок дешевую технологию литья в металлические формы. Алюминий является легкоокисляемым металлом; на его поверхности моментально образуется плотная и тугоплавкая (2040 °С) оксидная пленка, блокирующая трансфер газов [2]. Благодаря оксидной пленке устраняется насыщение расплава водородом, а растворимость водорода при кристаллизации в алюминиевых расплавах снижается почти в 20 раз, что приводит к формированию водородной пористости. Балл водородной пористости определяется согласно ГОСТ 1583 и часто является сдаточным параметром отливок.

Тем не менее оксидная пленка на зеркале расплава часто нарушается, поэтому для защиты зеркала расплава предусмотрено использование покровных флюсов на основе эвтектики NaCl–KCl [3]. Но расплав солей обладает достаточно высокой теплопроводностью, что приводит к тепловым потерям и является также немаловажным фактором, особенно с учетом частой длительной выдержки расплава в печи. В настоящей работе предлагается использовать в качестве теплоизолирующего покрытия диатомит.

Применение диатомита в качестве сырья для производства теплоизоляционных смесей является выгодным с технико-экономической точки зрения: запасы диатомита огромны и легкодоступны для добычи открытым способом, диатомит является хорошим природным теплоизолятором с нанопористой структурой [4]. Однако диатомит имеет невысокую огнеупорность из-за содержания в нем различных примесей. Путем корректировки состава и технологическими приемами можно добиться использования смесей на основе диатомита в качестве теплоизолирующего материала для утепления и защиты зеркала металла в ковше или других емкостях [5].

Химический состав исследованных материалов определяли методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США), состав алюминиевого сплава — на спектроанализаторе Spectro Midex Precious Metals. Фазовый состав диатомита исследовали на дифрактометре с вращающимся анодом MiniFlex 600 (Cu K_α-излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) фирмы Rigaku – Carl Zeiss, Япония, с программным управлением и сбором данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных JSPDS, изменение фазового состава диатомита при нагревании — термогравиметрическим методом на дифференциальном сканирующем дериватографе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH) с использованием программного пакета Proteus Analysis 5.2.

Исследовали диатомит Ильинского месторождения с высоким содержанием кремнезе-

✉
И. А. Павлова
E-mail: htko@yandex.ru ,
i.a.pavlova@urfu.ru

Таблица 1. Химический состав диатомита Ильинского месторождения, мас. %

Диатомит	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Δm _{прк}
Сухой	75,22	9,45	4,00	0,98	1,16	0,32	1,27	0,56	7,01
Прокаленный	80,90	10,20	4,30	1,10	1,25	0,35	1,37	0,60	–

ма (75,22 мас. %) и примесей различных оксидов (табл. 1). Минеральный состав диатомита

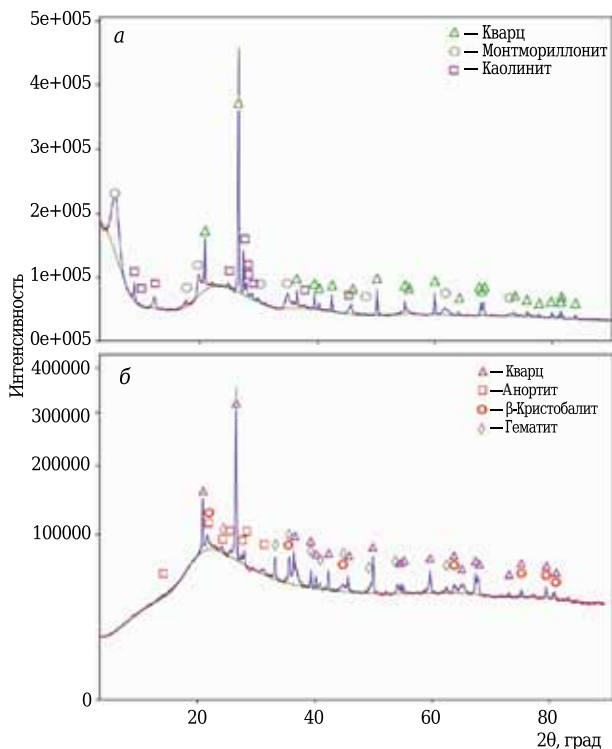


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа диатомита Ильинского месторождения: а — сырой диатомит; б — диатомит, термообработанный при 1000 °С

представлен кварцем, монтмориллонитом, каолинитом и аморфной фазой, которая представлена опаловой породой (SiO₂·nH₂O) (рис. 1). Дериватограмма диатомита Ильинского месторождения показана на рис. 2, из нее следует, что вещественный состав ильинского диатомита представлен опалом SiO₂·nH₂O (пик при 165,7 °С) — дегидратация с потерей до 100 % влаги минерала; кварцем (пик при 574,6 °С) — характерный полиморфный переход β-кварц ⇌ α-кварц; монтмориллонитом в виде нонтронита (Ca,Na)Fe₂³⁺[(Si,Al)₄O₁₀](OH)₂·nH₂O: эффект в области 50–200 °С — потеря молекулярной (физически связанной, межслоевой) воды, до 50 % всей влаги минерала; эффект при 532 °С, в области 400–600 °С — потеря конституционной воды из октаэдрических слоев кристаллической решетки без ее разрушения, до 5 % влаги минерала; эффект при 877,6 °С — разрушение кристаллической решетки нонтронита с образованием полуаморфных продуктов типа кристобалита, железистой шпинели, гематита и др., сопровождающееся потерей до 1,5 % массы минерала.

Неформованный зернистый теплоизоляционный материал изготавливали по следующей технологии. Исходный диатомит сушили до постоянной массы при комнатной температуре, затем измельчали до полного прохождения через сито с сеткой № 3 и вновь увлажняли водой до влажности 20 %. Полное удаление влаги из

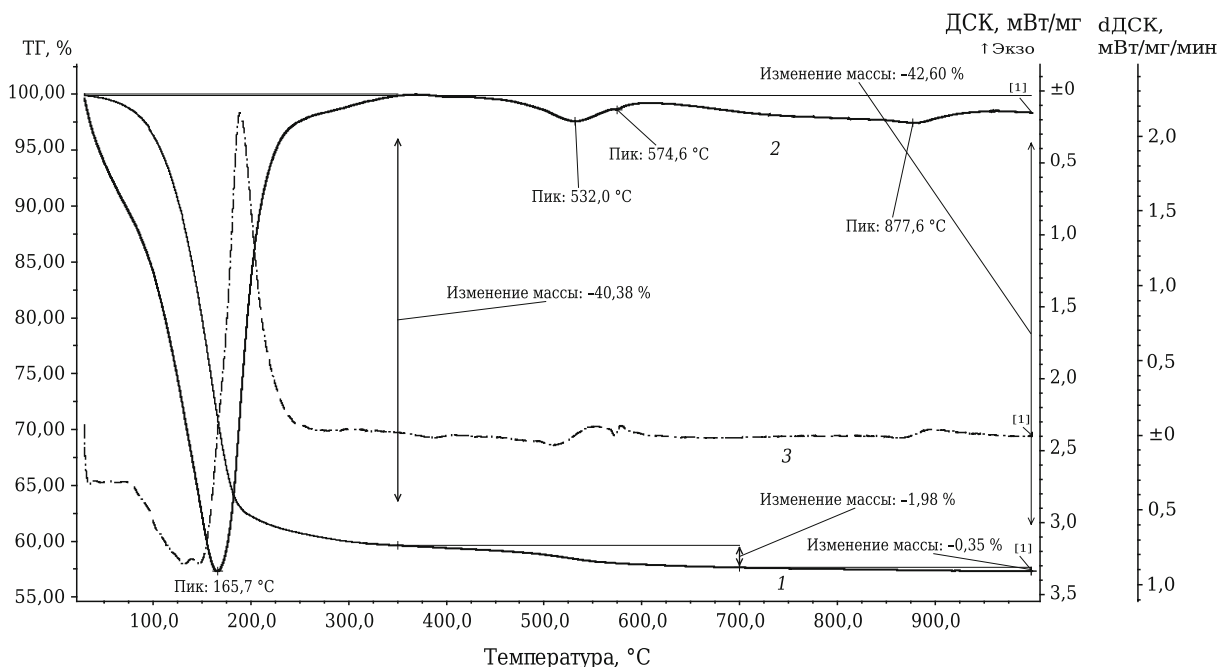


Рис. 2. Дериватограмма диатомита Ильинского месторождения: 1 — кривая изменения массы (ТГ); 2 — кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК); 3 — кривая dДСК

природного диатомита было необходимо для последующего контроля влияния влаги на технологические операции. Брикеты формовали методом полусухого прессования под давлением 10 МПа. Полученный полуфабрикат сушили первоначально при (22 ± 5) °С в течение 5–6 ч, а затем при (100 ± 5) °С. Высушенные брикеты подвергали повторному дроблению до фракции 3–7 мм, которую обжигали при 1000 °С с выдержкой 1 ч и охлаждали вместе с печью. При этой температуре максимально удаляется вся влага из диатомита (см. рис. 2). Насыпная плотность полученной засыпки составила 0,65 г/см³.

Эффективность применения полученного теплоизоляционного материала оценивали при плавке алюминиевого сплава АК5М2 в кварцевом стакане в муфельной лабораторной печи сопротивления и в чугунном тигле в тигельной печи сопротивления САТ-0,16. Технический алюминий плавил в кварцевом тигле и нагревали в печи сопротивления до 900 °С. В расплав помещали термоду, тигель охлаждали до 150 °С. После полного охлаждения тигель повторно нагревали и на поверхность расплава засыпали диатомитовый теплоизоляционный материал толщиной 25 мм, предварительно разогретый до 150 °С, затем тигель вновь охлаждали. На рис. 3 показаны кривые охлаждения расплава технического алюминия. До температуры плавления алюминия кривые охлаждения 1 и 2 снижаются с одинаковой скоростью. После кристаллизации температура затвердевшего алюминия снижается быстро (кривая 1) и через 10–11 мин составляет примерно 150 °С. В присутствии на поверхности расплава алюминия теплоизоляционного диатомитового материала время кристаллизации увеличивается до 16–17 мин, а температура 200 °С достигается через 41 мин. Таким образом, теплоизоляция поверхности расплава алюминия в кварцевом тигле диатомитовой засыпкой способствует увеличению времени кристаллизации и сохранению температуры алюминия в тигле от 10–11 мин до 40.

Теплопроводность чугунного тигла способствует высокой скорости охлаждения расплава металла (рис. 4). Охлаждение алюминия без засыпки (см. рис. 4, кривая 1) от температуры плавления алюминия до 615 °С происходит примерно за 20 мин. Теплоизоляционная засыпка толщиной 25 мм на поверхности изменяет характер охлаждения расплава (см. рис. 4, кривая 2). Температура 660 °С в течение 10 мин остается постоянной, а затем снижается до 600 °С в течение 56 мин; в дальнейшем она снижается в обоих случаях одинаково.

Поскольку алюминий согласно диаграмме Эллингема [6, 7] при температуре исследования является лучшим окислителем, чем кремний — основная составляющая диатомита, то возможна обменная реакция с насыщением

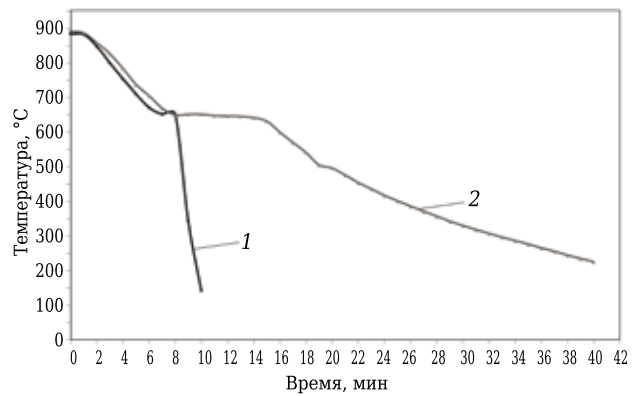


Рис. 3. Кривые охлаждения расплава алюминия АК5М2 без засыпки (1) и с диатомитовой засыпкой (2)

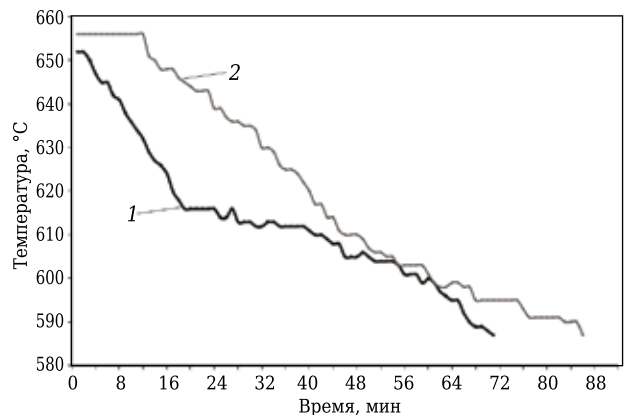


Рис. 4. Кривые охлаждения расплава алюминия в чугунном тигле без засыпки (1) и с диатомитовой засыпкой (2)

алюминиевого расплава кремнием. Для оценки насыщения алюминиевого сплава кремнием был проведен спектральный анализ до и после плавки (табл. 2) на спектроанализаторе Spectro Midex Precious Metals. Как показал результат анализа, насыщения расплава кремнием не происходит. Это является следствием наличия на границе раздела диатомит – алюминиевый сплав оксидной пленки, образующейся благодаря нанопористой структуре диатомита и препятствующей развитию обменной реакции. Следует отметить даже некоторое снижение насыщения кремнием, что связано с флуктуациями состава сплава при отсутствии конвекции в печи сопротивления. Кроме того, на поверхности шлифов не наблюдалось увеличения водородной пористости. Это указывает на то, что диатомит препятствует трансферу атмосферных паров воды к зеркалу металла.

Таблица 2. Химический состав алюминиевого сплава до и после плавки, %

Сплав	Si	Mg	Cu	Zn	Fe
Исходный	6,57	0,56	1,74	1,65	0,93
После плавки	5,33	0,58	1,29	1,33	0,67

Таким образом, использование диатомитовой смеси позволяет сократить расход электроэнергии при выдержке алюминиевого расплава в тигельной печи сопротивления и не приводит к появлению водородной пористости и насыщению расплава кремнием.

Библиографический список

1. Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение) : справочник ; под ред. Х. Нильсен, В. Хуфнагель, Г. Ганулис. — М. : Металлургия, 1979. — 672 с.
2. Aluminum: properties and physical metallurgy ; ed. by J. E. Hatch. American Society for metals. Metals Park, Ohio, 1984. — 449 p.
3. **Альтман, М. Б.** Неметаллические включения в алюминиевых сплавах / М. Б. Альтман. — М. : Металлургия, 1965. — 125 с.
4. **Архангельский, А. Л.** Горные породы Свердловской области / А. Л. Архангельский. — Свердловск : изд. УПИ, 1966. — 296 с.
5. **Кривенко, А. П.** Опыт применения универсальных теплоизолирующих смесей для промежуточного ковша / А. П. Кривенко, А. Н. Легченков, Ю. В. Климов [и др.] // Сталь. — 2007. — № 11. — С. 13–16.
6. Неорганическая химия. В 3 т. Т. 1 ; под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Академия, 2004. — 240 с.
7. **Ellingham, H. J. T.** Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes / H. J. T. Ellingham // J. Soc. Chem. Ind. — 1944. — Vol. 63. — С. 125–133. ■

Получено 03.04.19

© И. Д. Кащеев, А. Э. Глызина,
А. Б. Финкельштейн, А. А. Шеффер,
И. Р. Иштуганов, И. А. Павлова, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HT-CMC/10th

22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция

10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites

ht-cmc10.org

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




ТЕМАТИКА:

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



К. т. н. Р. В. Зубащенко (✉), В. И. Кузин

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

УДК 666.762.1-436.1

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТОГО КАЛЬЦИНИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА

Приведена характеристика отечественных корундовых теплоизоляционных изделий. Исследованы свойства корундовых легковесных изделий, полученных на основе микропористого кальцинированного глинозема. Показано, что такие изделия не уступают по физико-химическим свойствам традиционным легковесным изделиям корундового состава.

Ключевые слова: корундовые легковесные изделия, кальцинированный глинозем, пенополистирол, микропористая структура.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время корундовые теплоизоляционные изделия получили широкое применение [1–3]. Известны различные способы их производства. В частности, традиционные корундовые легковесные изделия содержат тонкомолотый глинозем (не более 1 % фракции $>0,06$ мм и не менее 35 % фракции <1 мкм) в количестве 95 % и мел CaCO_3 (5 %). Третьим компонентом служат опилки (15–20 % сверх 100 %), измельченные до размеров частиц менее 3 мм. Массу готовят в горизонтальной мешалке периодического действия. Влажность массы 31–35 %, количество воды (сверх 100 %) 45–54 %. Изделия формуют методом литья в металлические формы, сушат и обжигают при 1480–1540 °С. Кажущаяся плотность изделий 1,13–1,26 г/см³, теплопроводность 0,55–0,80 Вт/(м·К) [4].

Корундовые легковесные изделия получают путем сочетания методов выгорающих добавок и химического порообразования. Опилки, выполняющие роль выгорающей добавки, формируют в изделии макропоры. Микропоры образуются при разложении карбоната кальция, добавляемого в шихту. Недостатком получаемого теплоизоляционного изделия является высокий уровень брака сушки и обжига (трещины) из-за содержания в нем значительного количества тонкодисперсного материала (глинозема) и высокой влажности массы.

Известен состав для изготовления корундовых легковесных изделий, содержащий электрокорунд фракции 0,045–0,115 мм, тонкомолотый кальцинированный глинозем, высокоглиноземистый цемент, дисперсный глинозем и пенополистирол [5]. Недостатком изделий такого состава является отсутствие в них микропор. Присутствие только крупных пор (формируемых при выгорании пенополистирола при обжиге) в таких изделиях приводит к повышению их общей теплопроводности при высокой температуре. Известен также состав для изготовления легковесного огнеупора, включающий полые корундовые сферы, дисперсную алюмосиликатную смесь, кремнийорганическое связующее [6]. Недостаток этого и подобных составов — высокая кажущаяся плотность изделий, получаемых на основе полых корундовых сфер ($>1,2$ г/см³), что отражается на теплопроводности этих материалов.

Цель настоящей работы — получение низкого уровня брака и высоких показателей физико-химических свойств корундовых легковесных изделий кажущейся плотностью от 1,1 до 1,3 г/см³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов для изготовления образцов использовали немолотый кальцинированный глинозем (Nabaltec), электрокорунд фракции мельче 0,09 мм, высокоглиноземистый цемент (>80 % Al_2O_3) и вспененный полистирол фракции мельче 2 мм.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMU. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре ARLE'XTRA, гранулометрический состав



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

— на лазерном анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTecplus, предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.2–94 «Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре», кажущуюся плотность — по ГОСТ 24468–80 «Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий», остаточные изменения размеров при нагреве — по ГОСТ 5402.2–2000 «Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве», теплопроводность — по ГОСТ 12170–85 «Огнеупоры. Стационарный метод определения теплопроводности».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований готовили образцы с фиксированным количеством высокоглиноземистого цемента (см. таблицу). В исследуемых составах 1–3 изменяли соотношение между электрокорундом и немолотым кальцинированным глиноземом. Согласно диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличение содержания CaO снижает температуру плавления материала. Исходя из этого, количество цемента добавляли в количестве 30 % (~5 % CaO в материале). Такое содержание цемента обеспечивало необходимую прочность образцов как после сушки (2,5–2,9 МПа), так и после обжига (2,8–4,4 МПа), а также высокую

температуру эксплуатации. В качестве выгорающей добавки использовали пенополистирол в количестве 25, 30 и 35 л (на 100 кг сухой смеси). Воду затворения добавляли в количестве 30 % (сверх 100 %). Приготовленную массу укладывали в формы — кубы с ребром 100 мм (кроме образцов для определения теплопроводности) методом виброформования (частота 50 Гц, амплитуда 0,5 мм, время 15 с) и выдерживали в них в течение 1 сут в камере нормального твердения (относительная влажность 95 %, температура 20 °C). Затем формы разбирали и выдерживали образцы еще 3 сут также в камере нормального твердения. Далее образцы сушили при 110 °C в течение 1 сут и обжигали при 1350, 1400, 1450 °C с выдержкой при каждой температуре 2 ч.

При проведении исследований кажущуюся плотность образцов регулировали изменением количества пенополистирола и немолотого кальцинированного глинозема, изменяя таким образом содержание в материале макро- и микропор. Известно, что немолотый кальцинированный глинозем состоит из микропористых агрегатов (рис. 1). Наличие микропор обеспечивает материалу более низкое значение теплопроводности благодаря радиационной составляющей теплопроводности пор, которая пропорциональна их диаметру и кубу температуры [7]: $\lambda_{\text{изл}} = 4\sigma T^3 \delta$, где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; δ — размер поры; f — коэффициент, связанный с оптико-геометрическими характеристиками принятой моделью поры и схемой расчета; T — температура.

На рис. 2 показано влияние выгорающей добавки и глинозема на кажущуюся плотность образцов, обожженных при 1450 °C. Видно, что при изменении количества полистирола кажущаяся плотность изменяется от 1,31 до 1,10 г/см³ (состав 1) и от 1,46 до 1,29 г/см³ (состав 3). Структура полученных образцов показана на рис. 3.

Состав образцов

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
Немолотый кальцинированный глинозем ($d_{50} = 63,6 \text{ мкм}$, $d_{90} = 110,7 \text{ мкм}$)	50	35	20
Электрокорунд (<0,09 мм)	20	35	50
Высокоглиноземистый цемент (>80 % Al_2O_3)	30	30	30

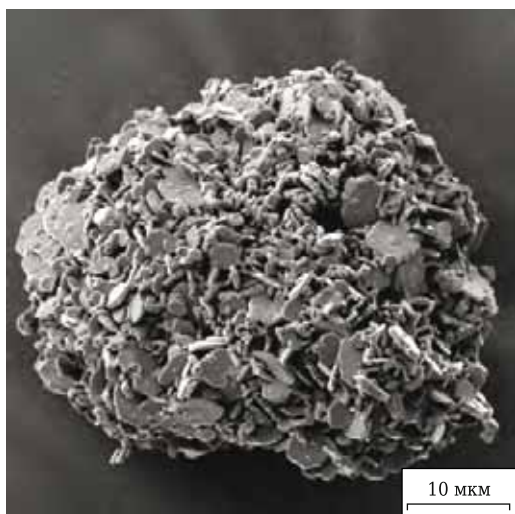


Рис. 1. Микрофотография кальцинированного глинозема (Nabaltec)

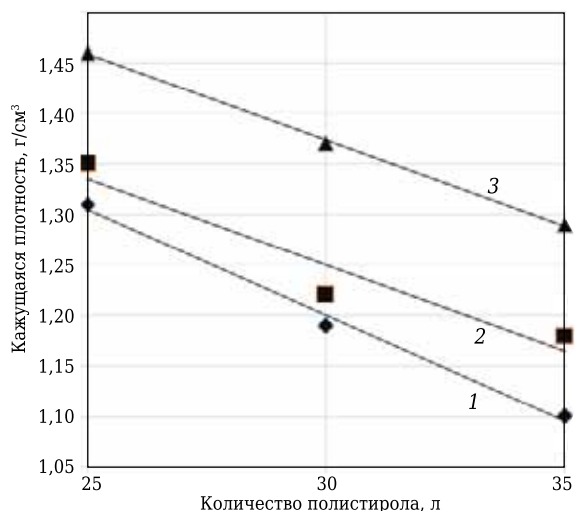


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов, обожженных при 1450 °C, от содержания в них пенополистирола; цифры на кривых — состав образца (см. таблицу)

Известно, что исходная прочность изделий на основе высокоглиноземистого цемента при нагревании уменьшается. Условно можно выделить низкотемпературную (до 600 °С), среднетемпературную (600–1500 °С) и высокотемпературную (>1500 °С) области [8, 9]. В низкотемпературной области происходят разложение кристаллогидратов (в интервале 250–350 °С), удаление дисперсионной среды и другие превращения. Продукты твердения при температуре около 20 °С содержат САН_{10} , $\text{С}_2\text{АН}_8$ и АН_3 [10]. Изменения кристаллической структуры уменьшают механическую прочность композита. Интенсивное разложение и улетучивание пенополистирола происходит в интервале 250–320 °С, а полное удаление остатков органики заканчивается при 420 °С [11]. Характерные особенности строения материала после низкотемпературного прокаливания: высокая дисперсность кристаллических новообразований, высокоразвитая пористость и удельная поверхность, минимальная механическая прочность.

В среднетемпературной области высокоактивные продукты деструкции вяжущих подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, протекающим в твердом состоянии и направленным на приближение гетерогенной композиции к химическому и физическому равновесию с температурой. Важнейшими физико-химическими процессами в этом температурном интервале являются спекание огнеупора и рекристаллизация минеральных фаз, обуславливающие формирование кристаллического сростка и керамической структуры материала. В этой области температур образуется гексаалюминат кальция Са_6 (2,62, 2,48 и 2,11 Å, рис. 4). Конечный результат термообра-

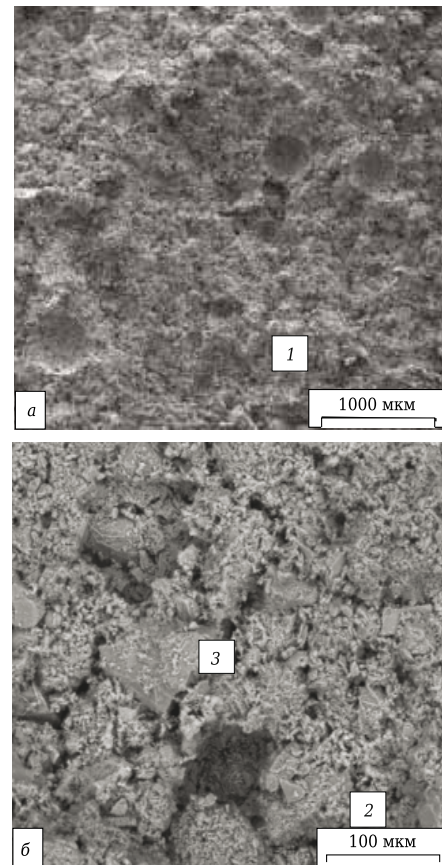


Рис. 3. Характерная макро- (а) и микроструктура (б) образцов после обжига при 1450 °С: 1 — пора, формируемая после выгорания пенополистирола при обжиге; 2 — кальцинированный глинозем; 3 — электрокорунд

ботки образцов при средних температурах — образование керамической структуры материала, обеспечивающей ему наиболее высокие физико-

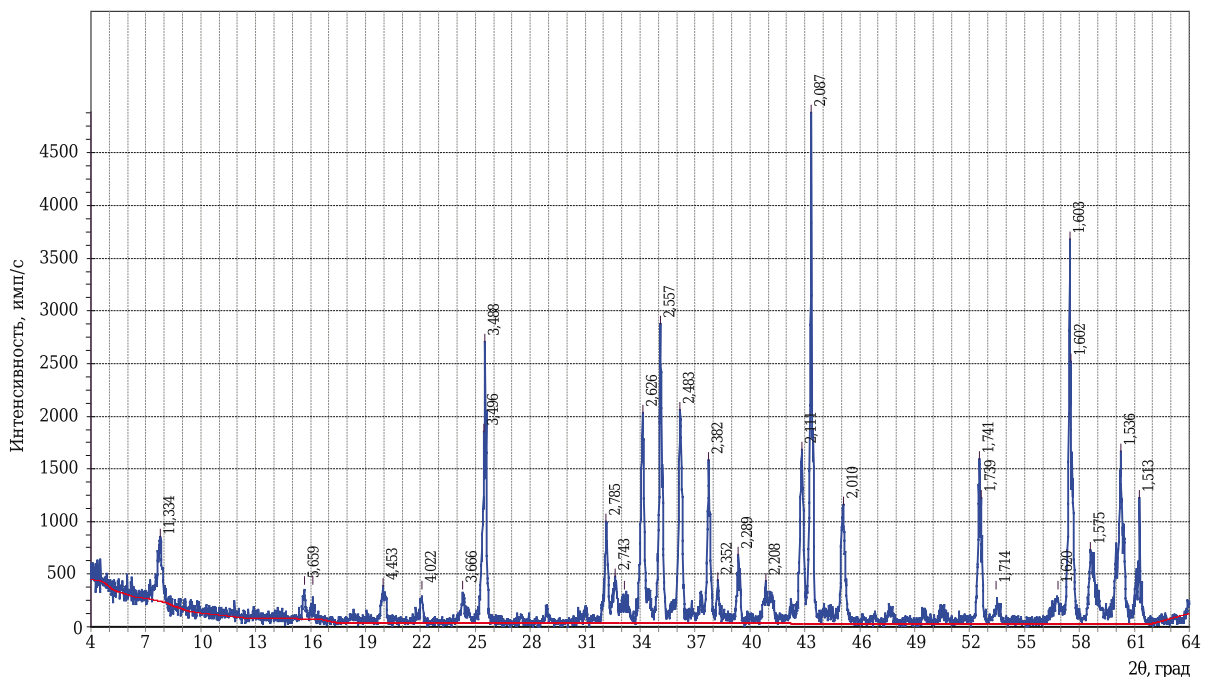


Рис. 4. Рентгенограмма образцов, обожженных при 1450 °С

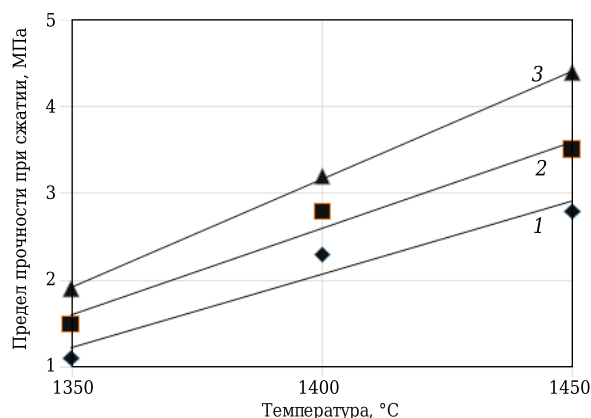


Рис. 5. Влияние температуры обжига на предел прочности при сжатии образцов составов 1–3, содержащих 35 л пенополистирола (на 100 кг сухой смеси)

химические показатели. В высокотемпературной области твердофазные и структурные изменения интенсифицируются и завершаются.

Очевидно, что предел прочности при сжатии образцов после сушки и обжига зависит от количества воды затворения (определяли влияние температуры обжига на механическую прочность образцов при содержании воды 30 % сверх 100 %). Механическую прочность образцов после сушки и обжига определяли при содержании пенополистирола 35 л (на 100 кг сухой смеси), поскольку такое количество выгорающей добавки обеспечивало необходимый диапазон кажущейся плотности (1,1–1,3 г/см³). Так, предел прочности при сжатии образцов составов 1, 2 и 3 после сушки при 110 °C составил соответственно 2,5, 2,8 и 2,9 МПа, после обжига 1450 °C — со-

ответственно 2,8, 3,5 и 4,4 МПа (рис. 5). Обжиг при 1450 °C обеспечил дополнительную усадку образцов при 1500 °C не более 1,05 % и у образцов составов 1, 2 и 3 составил соответственно 1,02, 1,05 и 1,04 %. Теплопроводность образцов, обожженных при 1450 °C, увеличилась при повышении кажущейся плотности и составила при средней температуре 650 °C у образцов составов 1, 2 и 3 соответственно 0,51 ($\rho_{\text{каж}} = 1,10 \text{ г/см}^3$), 0,55 ($\rho_{\text{каж}} = 1,18 \text{ г/см}^3$) и 0,67 Вт/(м·K) ($\rho_{\text{каж}} = 1,29 \text{ г/см}^3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства легковесных изделий на основе немолотого кальцинированного глинозема. Установлено, что его использование в составе корундовых легковесных изделий совместно с электрокорундом и высокоглиноземистым цементом позволяет получать изделия кажущейся плотностью от 1,1 до 1,3 г/см³ (заявка на изобретение 2018131669. Состав для изготовления корундовых легковесных огнеупоров / Зубащенко Р. В., Кузин В. И.). Полученные изделия с микропористой структурой (микропоры формируются благодаря использованию немолотого кальцинированного глинозема) не уступают по физико-химическим свойствам изделиям, полученным по традиционной технологии (с применением глинозема, мела и опилок). Применение виброформования позволяет уменьшить количество воды затворения, что снижает энергозатраты при сушке и вероятность образования трещин. Используемый грубодисперсный состав массы уменьшает усадку материала при обжиге и, соответственно, вероятность трещинообразования.

Библиографический список

1. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник ; под ред. Г. Роуча, Х. Вутнау ; пер. с нем. / Й. Алленштейн [и др.] — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. Ижорин, М. Н. Сооружение промышленных печей. Т. II. Строительство печей : справ. изд. / М. Н. Ижорин, Ю. П. Сторожков ; под. ред. М. Н. Ижорина. — М. : Теплотехник, 2006. — 720 с.
3. Кащеев, И. Д. Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
4. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.
5. Пат. 2615007 Российская Федерация. Композиция для изготовления легковесных огнеупоров / Полубесов С. Г. — № 2016108470 ; заявл. 10.03.2016 ; опубл. 03.04.17, Бюл. № 10.
6. Пат. 2564330 Российская Федерация. Состав для изготовления легковесного огнеупора / Аксельрод Л. М., Пицик О. Н., Найман Д. А., Лаптев А. П. — № 2014140006/03 ; заявл. 02.10.14 ; опубл. 27.09.15, Бюл. № 27.
7. Кингери, У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М. : Стройиздат, 1964. — 534 с.
8. Перепелицын, В. А. Закономерности минералообразования в огнеупорных бетонах / В. А. Перепели-

цын // Огнеупорные бетоны : сб. науч. тр. — Л. : ВостИО, 1984. — С. 25–34.

9. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.

10. Zabolotskii, A. V. Modeling moisture movement within refractory concrete during drying by means of percolation structures / A. V. Zabolotskii, L. M. Aksel'rod, D. A. Marchenko // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 395–402.

Заболотский, А. В. Моделирование процесса перемещения влаги в огнеупорном бетоне при сушке с помощью перколяционных структур / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Д. А. Марченко // Новые огнеупоры. — 2018. — № 8. — С. 28–35.

11. Sokov, V. N. Highly porous granulated corundum filler of alumina-foam polystyrene mixture. Part 8. Rational drying and firing regimes for crude corundum granules / V. N. Sokov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 357–377.

Соков, В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 8. Рациональные режимы сушки и обжига сырьевых корундовых гранул / В. Н. Соков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 55–57. ■

Получено 15.03.19
© Р. В. Зубащенко, В. И. Кузин, 2019 г.

Д. т. н. **В. Н. Соков** (✉)

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

УДК 666.762.11-492.3-127

БЕСШАМОТНАЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ ИЗ САМОУПЛОТНЯЮЩИХСЯ МАСС НА ОСНОВЕ ВЫГОРАЮЩЕЙ ДОБАВКИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ. Часть 1. Выбор выгорающей добавки растительного происхождения для самоуплотнения масс в гидравлически закрытом объеме

Предлагается модификация способа получения самоуплотняющихся масс путем изменения природы уплотняющего компонента — с дорогостоящего и экологически небезопасного полистирола на выгорающую добавку растительного происхождения, способную самопоглощать усадочную влагу из формовочной массы, заключенной в гидравлически закрытый объем. Одновременно часть воды затворения под давлением проникает в частицы глины с заранее измененными физико-химическими свойствами поверхности, образующими полупроницаемые оболочки.

Ключевые слова: самоуплотняющиеся массы, выгорающая добавка растительного происхождения, гидравлически закрытый объем, техническое просо, крахмальное ядро, кремний-органическая жидкость.

ВВЕДЕНИЕ

Содержание глины в шихте определяет в значительной степени прочность изделий. Однако технологические свойства глины, и в первую очередь высокая сушильная (воздушная) усадка, предопределяют необходимость формирования в формовочной массе жесткого каркаса. Это достигается введением в состав шихты отощающих добавок, роль которых в алюмосиликатных огнеупорах выполняет шамот. Увеличение его содержания в шихте снижает конечную прочность изделий, повышает их среднюю плотность и значительно увеличивает удельный расход топлива и электроэнергии (обжиг и помол глины на шамот). Таким образом, целесообразно исключить из состава сырьевой смеси шамот — самый энергоемкий компонент — и перейти при производстве высокопористых изделий (легковесных и ультралегковесных) на применение бесшамотных масс. Однако получить эти изделия из чистых глин чрезвычайно

сложно. Во всяком случае, известные технологические способы не позволяют этого добиться, так как сырец в процессе сушки дает значительную усадку, приводя к образованию практически 100 %-ного брака [1]. Поэтому для устранения воздушной усадки в шихту вводят грубодисперсный и тонкомолотый шамот, опилки, вспученный перлит, разные полимерные соединения и т. д. Например, при производстве ультралегковесных изделий требуется подготовить 9 компонентов. Технологическая схема производства ультралегковесных изделий, построенная по этому принципу, громоздка, энергоемка и включает множество операций. Необходимо тщательная обработка огнеупорных порошков (тонкий помол), что при применении такого твердого сырья, как шамот, влечет за собой высокое содержание намоточного железа и расход энергии.

Наибольший интерес представляет способ получения легковесных и ультралегковесных бесшамотных изделий на основе самоуплотнения масс [2]. Однако он требует использования дорогостоящей и экологически небезопасной выгорающей добавки (бисерного полистирола) и специальных перфорированных форм для удаления из сырца усадочной влаги с выносом части



В. Н. Соков
E-mail: sersok_07@mail.ru

тонкодисперсных глинистых частиц и засорением перфорации форм. Это ограничивает возможность использования самоуплотнения бесшамотных масс на полистироле. Таким образом, вопрос разработки модификации способа самоуплотняющихся масс для получения бесшамотных высокотемпературных теплоизоляционных изделий требует изменения природы уплотняющего компонента и перехода на выгорающую добавку растительного происхождения. Такая добавка в отличие от полимерной должна быть воспроизводима, а значит, неисчерпаема.

При разработке принципов изготовления бесшамотных высокотемпературных теплоизоляционных изделий по новому принципу необходимо использовать гидравлически закрытую конструкцию формы. При этом влаготжатие из масс в ней должно осуществляться не через перфорацию, а самопоглощением усадочной воды новой добавкой, которая при набухании будет создавать избыточное давление и уплотнять сырец. Такая технология позволит получать после обжига изделия, не требующие обрезки и шлифовки, так как они имеют четкие грани и ребра, сочетая в себе достоинства материала на основе пены и технологичность метода выгорающих добавок.

На способность выгорающей добавки к созданию избыточного давления в гидравлически закрытом объеме влияют ее структурно-минералогические свойства и условия, необходимые для ее активизации. В качестве активного компонента самоуплотняющейся массы необходима выгорающая добавка, способная:

- развивать внутреннее давление в массе, находящейся в гидравлически закрытом объеме, обеспечиваемое поглощением физически связанной воды;
- обеспечивать создание высокой и регулируемой пористости в высокотемпературной теплоизоляции;



Рис. 1. Исходная растительная добавка (техническое просо)

- гарантировать стойкость массы от разрушения после снятия формы от внутреннего давления.

В настоящее время отсутствуют какие-либо исследования по использованию таких компонентов. Известно, что на технологические факторы, структурные и физико-технические свойства изделия влияют геометрическая форма зерен и удельная поверхность частиц добавки. Первый фактор определяет общую пористость системы, второй — расход минерального компонента, необходимый для создания монолитного каркаса. Для выполнения таких требований необходима добавка правильной сферической формы с минимальной площадью поверхности (шероховатостью). Таким условиям удовлетворяют зерна технического проса (рис. 1). При комплексном воздействии на просо воды и температуры оно проявляет свою потенциальную способность к увеличению в объеме (набуханию). Активатором этого процесса служит крахмальное ядро, содержание которого в просе достигает 78 %.

С технологической точки зрения использование проса вместо полистирола имеет ряд преимуществ:

- во-первых, просо не требует дополнительной обработки, как это предусмотрено в технологии с применением полистирола (подвсплывание исходного бисерного полистирола) [3];
- во-вторых, введение зерен проса позволяет использовать формы без перфорации, что полностью устраняет вынос с водой отжатия частиц огнеупорной глины. Эта особенность является несомненным преимуществом, поскольку позволяет получать высокотемпературные теплоизоляционные изделия из чистой глины;
- в-третьих, зерна проса не деформируются при росте давления в закрытом объеме и не обладают упругим последствием. Причиной высокой сопротивляемости растущим внутренним напряжениям является плотная (высокопрочная) белковая оболочка, которая служит своего рода инструментом передачи давления, развиваемого крахмальным ядром.

Основные показатели выгорающей добавки приведены ниже:

Насыпная плотность, кг/м ³	800
Фракция, мм.....	Проход через сетку № 1,6
Содержание крахмала, мас. %..	78,0
Зольность, %.....	1,1–1,4

По данным Росстата, в нашей стране ежегодно собирают 487,4 тыс. т проса. В процессе его переработки образуется до 40 % отходов, из них 2–4 % несортового проса фракции мельче 1,6 мм; этот отсев используется в экспериментах. Для изготовления всего объема бесшамотной теплоизоляции в России потребуется только 0,28 % отхода проса.

Основным препятствием при изготовлении самоуплотняющихся бесшамотных ульралегко-

весных материалов является очень высокая сила связи воды с глинистыми частицами. Таким образом, можно предположить, что путем изменения физико-химических свойств поверхностного слоя глинистых частиц можно регулировать силы их связи с водой затворения. Для создания вокруг глинистых частиц защитных водоотталкивающих оболочек рассматривали различные добавки гидрофобного и гидрофобизирующего типов. Сравнивая влияние, оказываемое добавками обоих видов, на способность самоуплотняющейся массы в процессе электропрогрева отжимать усадочную воду, сделан вывод, что особого внимания заслуживают не гидрофобные, а гидрофобизирующие вещества, отвечающие следующим требованиям:

- создавать сетчатую гидрофобную оболочку вокруг глинистых частиц;
- иметь достаточную механическую прочность гидрофобной оболочки для ее сохранения в процессе перемешивания и самоуплотнения массы;
- гарантировать возможность нормального смешивания глины, обработанной добавкой, и других компонентов смеси;
- иметь низкое содержание ионов щелочных и щелочноземельных металлов, значительно снижающих огнеупорность глины;
- оказывать пластифицирующий эффект на массу для снижения ее влажности.

К добавкам такого типа относятся вещества, содержащие крупные асимметрично полярные молекулы, способные при адсорбции на гидрофильной поверхности ориентироваться в строгом порядке. Эти молекулы как бы прилипают своими полярными «головками» к гидрофильному телу; при этом углеводородные радикалы обращены наружу. В качестве такой добавки

были опробованы кремнийорганические жидкости — полиэтилгидросилоксан (ГКЖ-94), метил- и этилсиликонаты натрия (марочные названия ГКЖ-10 и ГКЖ-11). Как показали первые лабораторные испытания и дальнейшие исследования, наиболее близкой по своим свойствам добавкой является полиэтилгидросилоксан (ГКЖ-94). Добавка высокоустойчива к воздействию тепла и холода, света, воды, а также обладает достаточной механической устойчивостью.

Механизм самоуплотнения массы с гидрофобизированной добавкой ГКЖ-94 при электропрогреве в замкнутой форме показан на рис. 2. Вода объемом V_0 , находящаяся в порах и капиллярах, в результате избыточного давления, развиваемого в замкнутом объеме, механически отжимается в зерна глины через искусственно созданные полупроницаемые оболочки на ее частицах и поглощается выгорающей добавкой. Происходят сжатие капилляров и уплотнение минеральных компонентов. Образующаяся защитная пленка на глинистых частицах имеет сетчатое строение. Она препятствует проникновению воды в глину во время затворения и перемешивания. При электропрогреве массы происходит набухание выгорающей добавки и по всему объему формы образуется избыточное давление, под воздействием которого влага через гидрофобную оболочку продавливается вглубь глинистой частицы.

Поляризованные молекулы воды, проникающие под давлением через гидрофобную оболочку, вклиниваются между отдельными слипшимися зернами глины, адсорбируясь на их поверхности и раздвигая зерна, создавая вокруг них водную оболочку. Одноименные заряды кислорода на концах пакетов стыкуются, создавая непрочную

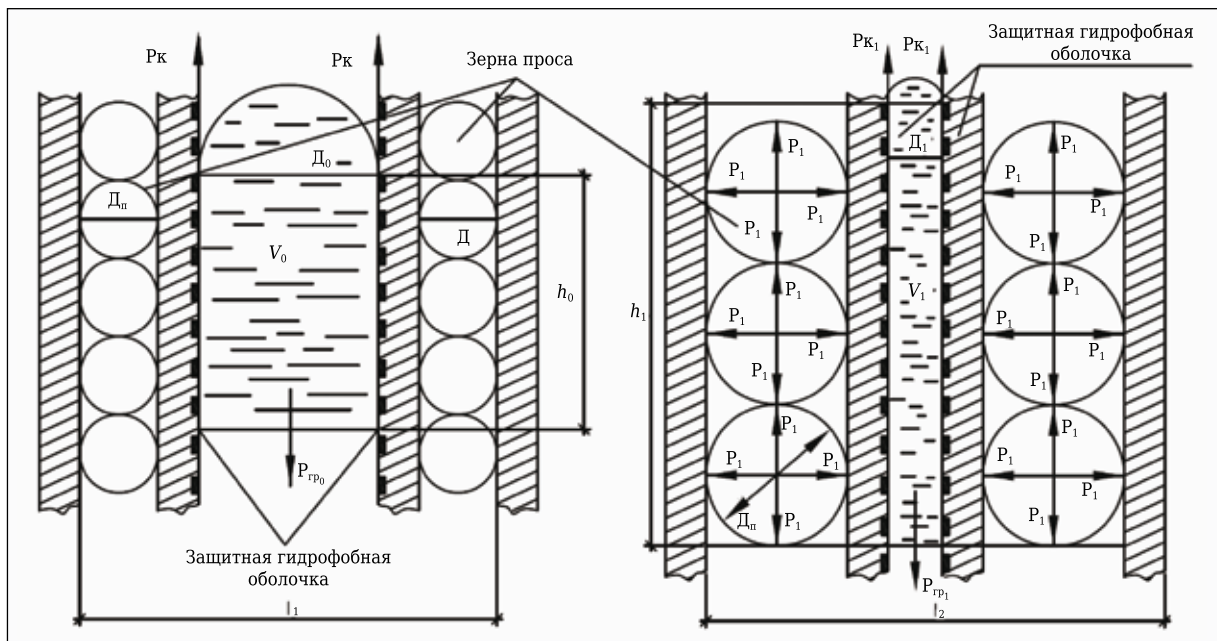


Рис. 2. Механизм самоуплотнения смеси с гидрофобизированной добавкой глины при поглощении усадочной влаги выгорающей добавкой растительного происхождения: а — до набухания; б — во время набухания

связь. Поэтому молекулы воды легко вклиниваются в межмолекулярное пространство решетки, раздвигая ее. Происходит набухание глины. При набухании глины наблюдается ее контракция: объем набухшей глины меньше суммы объема ее минеральной части и воды, что объясняется сжатием воды и повышением ее плотности при адсорбировании зернами глинистых частиц. Таким образом, формовочная влага самопоглощается зернами структурообразующей добавки (просо) и одновременно зернами глины. Химическое взаимодействие воды и крахмала добавки образует временную связку в сырце в виде органического клея, увеличивающего его прочность.

Перемешивание исходных компонентов для изготовления бесшамотных теплоизоляционных изделий осуществляется в смесителях принудительного действия. В первую очередь в смеситель добавляют выгорающую добавку (просо), увлажняют водой, затем засыпают предварительно гидрофобизированную добавкой ГКЖ-94 глину и заливают оставшееся отдозированное количество воды. Смешивание всех компонентов продолжается не менее 7 мин. Затем формовочная масса заливается в электроформу и подвергается комплексному гидротеплосиловому воздействию на специально разработанной жесткой текстолитовой форме. Форма представляет собой разъемную конструкцию, состоящую из крышки, днища и боковых граней. При этом две противоположные грани снабжены токопроводящими электродными пластинами. Толщина стенок формы зависит от ее размера и составляет от 5 до 15 мм.

После надежной установки в металлический фиксатор форма подключается к электрической сети через понижающий трансформатор. Электропрогрев бесшамотных масс с активной выгорающей добавкой быстро и равномерно нагревает

подвижную систему по всему объему формы. Одновременно начинается химическое взаимодействие воды затворения с крахмальным ядром зерен выгорающей добавки. Такая реакция вызывает ее набухание и увеличение в объеме, создавая в замкнутой гидравлически закрытой форме избыточное давление. Эффект поглощения воды затворения выгорающей добавкой растительного происхождения исключает из технологического оборудования перфорацию форм. По такой схеме отпадает необходимость утилизации отжимаемых вод, сопровождающейся выносом тонкодисперсных глинистых частиц и засорением (с последующей чисткой) перфорации стенок форм.

Электрофизические свойства процессов тепло- и массопереноса, сопутствующие электропрогреву самоуплотняющейся массы, определяли по энергетическим и силовым параметрам и характеристикам: электрическому напряжению и силе тока, наружной и внутренней температуре, развиваемому давлению в массе. Для определения этих показателей использовали формовочную установку, снабженную измерительными датчиками регистрации давления, температуры, силы тока, электрического напряжения и регистрирующими устройствами (рис. 3). Температурное поле в прогреваемой массе изменяли с помощью электронного температурного датчика Dallas DS18B20, вводимого в формуемую массу через технологические отверстия в стенках формы. Термодатчик помещали в термоусадочную трубку для снижения влияния электрического тока и воды. Поле давления регистрировали при помощи интеллектуального датчика избыточного давления ZET 7112-I Pressure-485 компании «Электронные технологии и метрологические системы». Датчик разработан на основе приборов, использующихся для определения давления газообразных и жидких сред в экстремальных условиях.

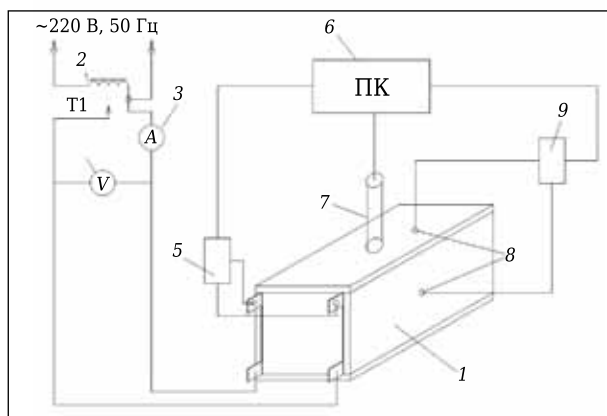


Рис. 3. Формовочная установка для изготовления изделий на основе технического проса: 1 — форма; 2 — трансформатор; 3 — амперметр; 4 — вольтметр; 5 — модуль регистрации и обработки вольт-амперных характеристик; 6 — компьютер; 7 — датчик давления; 8 — температурные датчики; 9 — модуль регистрации и обработки температурных характеристик

Библиографический список

1. **Пирогов, А. А.** Легковесные (теплоизоляционные) огнеупоры и высокоогнеупоры / А. А. Пирогов. — Харьков : ОНТИ, НКТВ, 1936. — 56 с.
2. **Соков, В. Н.** Энергоэффективная скоростная технология получения высокотемпературных теплоизоляционных материалов / В. Н. Соков. — М. : МГСУ, 2014. — 327 с.
3. **Sokov, V. N.** Theoretical principles and experimental investigations on the choice of technological ways to obtain variable-density materials / V. N. Sokov // *Refractories*. — 1995. — Vol. 36, № 7. — P. 208–218.
4. **Соков, В. Н.** Теоретические принципы и экспериментальные исследования по выбору технологических путей получения разнотелых материалов / В. Н. Соков // *Огнеупоры*. — 1995. — № 7. — С. 11–20. ■

Получено 16.05.19
© В. Н. Соков, 2019 г.

Д. т. н. В. З. Абдрахимов (✉)

ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 539.586:662.8.055.3]:549.623.93

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНОГО НАПРЯЖЕНИЯ СДВИГА СОСТАВА ПИРОФИЛЛИТ – ГЛИНИСТЫЙ КОМПОНЕНТ – ВОДА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

При получении образцов из глинистого компонента без отощителей наблюдается резкое снижение предельного напряжения сдвига в интервале 20–80 °С, что способствует появлению в образцах трещин и дефектов. Использование в керамических массах пиррофиллита при получении образцов обеспечивает плавное снижение предельного напряжения сдвига P_m в интервале 20–80 °С. Показано, что для улучшения сушильных свойств образцов состав пиррофиллит – глина – вода более однороден, чем состав глина – вода. Анализ P_m образцов в условиях горячего формования показал, что особое значение приобретает не столько зависимость $P_m = f(t)$, сколько зависимость $P_m = f(W, t)$, где t — температура; W — влажность.

Ключевые слова: пиррофиллит, глинистый компонент, предельное напряжение сдвига.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие исследования являются продолжением работ [1–5] по использованию отхода цветной металлургии — глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), используемой в качестве глинистого связующего, и редко встречающегося в природе пиррофиллита в качестве отощителя для производства кислотоупоров. Результаты исследования процессов, происходящих при сушке кислотоупоров, полученных пластическим способом, встречаются в литературе крайне редко. При сушке удаляется в среднем 70 % влаги, при обжиге остальные 30 %, при этом на 1000 шт. кислотоупорного кирпича при обжиге расход условного топлива составляет 120–130 кг, а при сушке 65–75 кг.

Наиболее опасным периодом сушки керамических изделий является начальный. Очевидно, при сушке кроме наиболее интенсивной влагоотдачи с поверхности изделия наблюдается одновременное выравнивание влажности между отдельными участками и затухание формовочных деформаций. Этот период является как бы продолжением процесса формования.

Одним из резервов сокращения срока сушки является повышение начальной температуры изделий. Прогрев сформованных изделий на первых позициях сушильных установок не получил распространения на керамических пред-

приятиях при пластическом формовании. Причина — разрушение изделий при конденсации влаги на поверхности. Поэтому в последние годы все больше внимания уделяется высокотемпературному формованию изделий. Одной из наиболее существенных реологических характеристик керамических смесей является предельное напряжение сдвига, или пластическая прочность P_m . Цель настоящей работы — исследование P_m керамической массы при 20, 40 и 80 °С.

МЕТОДИКА

Для изготовления образцов глинистый компонент высушивали в шкафу при 110 °С, затем измельчали до фракции 0,25 мм и мельче. Пиррофиллит измельчали до фракций крупнее 1 мм (12–15 %), 1–0,5 мм (20–25 %), 0,5–0,2 мм (30–40 %), мельче 0,2 мм (30–32 %). Смесью глинистого материала и пиррофиллита тщательно перемешивали, увлажняли, затем (для однородности) дважды пропускали через лабораторный ленточный пресс без мунштука.

Для определения пластической прочности применяли прибор и методику, разработанные ИТТФ АН УССР [6]. Керамическую массу (оптимальный состав) предварительно нагревали в сушильном шкафу до температуры не выше 80 °С для сокращения длительности сушки, помещали в бюкс и покрывали слоем коллодия и фольги. Бюкс устанавливали в специальный конус, к которому подсоединяли водяной термостат. Температуру керамической массы измеряли с помощью нескольких термопар, введенных в шихту на различную глубину. Для устранения



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

высыхания керамической массы в конусах устанавливали бюкс с водой, что обеспечивало создание относительной влажности воздуха $\varphi = 100\%$.

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве глинистого связующего использовали отход цветной металлургии — глинистую часть хвостов обогащения цирконий-менитовых руд (ГЦИ) [1–3], химический состав исходных компонентов приведен в табл. 1. Технические характеристики ГЦИ: число пластичности 25, чувствительность к сушке 90 с; гранулометрический состав, %: фракции 0,1–0,05 мм 0,8, 0,05–0,01 мм 12,1, 0,01–0,005 мм 16,1, 0,005–0,001 мм 23,0, мельче 0,001 мм 48; группа сырья (ГОСТ 9169–75) — среднедисперсное. В качестве отощителя и алюмосодержащей добавки использовали пиррофиллит, [4, 5], химический состав которого представлен в табл. 1.

Пиррофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — по своим свойствам близок к тальку, из которого благодаря его мягкости вытачивают различные изделия, сохраняющие после обжига форму и размеры. Размягчение пиррофиллита наблюдается при 1620 °С, плавление при 1680 °С, текучесть при 1720 °С. Водопоглощение пиррофиллита 0,37–0,85 %, предел прочности при сжатии 25–50 МПа, коэффициент абразивности 0,3–0,8, твердость 1–2.

Таблица 1. Химический состав исходных компонентов, мас. %

Компонент	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	$\Delta m_{\text{прк}}$	SiO_2 (своб)
ГЦИ	58,70	23,39	6,55	1,80	1,22	1,62	7,21	24,8
Пиррофиллит	52,85	34,88	0,40	0,22	0,10	0,09	7,88	12,8

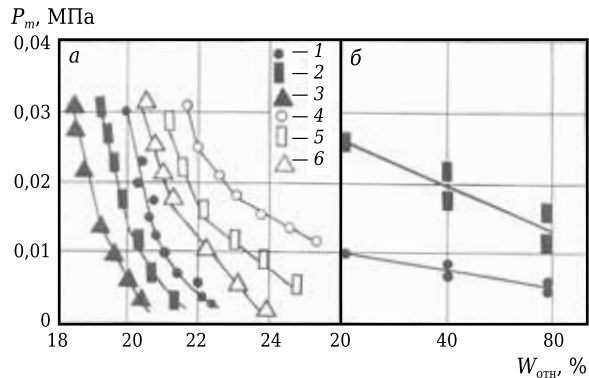
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предельное напряжение сдвига при 20, 40 и 80 °С изучали на составах, приведенных в табл. 2. Зависимости P_m от формовочной влажности $W_{\text{отн}}$ и температуры t показаны на рисунке. С повышением температуры (от 20 до 80 °С) P_m состава 2 (оптимального) при $W_{\text{отн}} = 22\%$ уменьшается от 0,01 до 0,004 МПа. Кроме того, интервал влагосодержания, в пределах которого состав находится в пластичном состоянии, с повышением температуры смещается в сторону меньших влагосодержаний (см. рисунок, а). Это связано с ослаблением и разрушением отдельных связей в составе, уменьшением числа непосредственных контактов между частицами вследствие увеличения интенсивности теплового движения частиц и молекул дисперсной среды.

Таблица 2. Составы керамических масс*

Компонент	Содержание компонента, %, в составе	
	1	2
ГЦИ	100	60
Пиррофиллит	—	40

* Состав 1 взят для сравнения (без применения отощителей), состав 2 — оптимальный для получения кислотоупоров.



Зависимости P_m от формовочной влажности $W_{\text{отн}}$ и температуры t : а — зависимость P_m от $W_{\text{отн}}$ (1, 2, 3 — керамические массы состава 2; 4, 5, 6 — керамические массы состава 1; температура 1 и 4 — 20 °С; 2 и 5 — 40 °С; 3 и 6 — 80 °С); б — зависимость P_m от t (1 — состав 2; 2 — состав 1, $W_{\text{отн}} = 22\%$)

При 20 °С кривые 1 и 4 зависимости P_m от $W_{\text{отн}}$ более пологие (см. рисунок, а), чем остальные, при 80 °С кривые стремятся к прямой линии (кривые 3 и 6, особенно для состава 2). Выпрямление кривых связано с быстрым тепловым движением молекул. Это движение приводит к более интенсивному обмену молекул между слоями связанной воды и свободной воды, вследствие чего происходит сглаживание кривизны. Более сильное сглаживание

кривизны происходит в составе пиррофиллит — глина — вода, т. е. этот состав более однороден, чем состав глина — вода.

Повышение температуры по-разному влияет на падение P_m образцов из ГЦИ (состав 1) и образцов состава 2. Причем для состава 2 зависимость $P_m = f(t)$ более пологая, чем для состава 1 (см. рисунок, б, кривые 1 и 2). Резкое падение P_m образцов состава 1 в интервале 20–80 °С способствует появлению в них трещин и дефектов. Повышенное содержание в составах керамических масс глинистой составляющей способствует росту чувствительности керамической массы к температуре [7]. Эта особенность керамической массы препятствует развитию перспективной технологии горячего прессования [7, 8].

Анализ предельного напряжения сдвига в условиях горячего прессования показал, что особое значение в этом случае приобретает не столько зависимость $P_m = f(t)$, сколько зависимость $P_m = f(W, t)$, что подтверждают предыдущие исследования [7, 8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при получении образцов из глинистого компонента без отощителей наблюдается резкое снижение предельного напряжения сдвига

в интервале 20–80 °С, что способствует появлению в изделиях трещин и дефектов. Высокое содержание в составах керамических масс глинистой составляющей повышает чувствительность керамической массы к температуре. Эта особенность керамической массы препятствует развитию перспективной технологии горячего прессования.

При использовании в керамических массах пиррофиллита при получении образцов резкого падения предельного напряжения сдвига в ин-

тервале 20–80 °С не наблюдается, в этом случае зависимость $P_m = f(t)$ более пологая, чем в массах без отощителей. Более сильное сглаживание кривизны происходит в составе пиррофиллит – глина – вода, т. е. этот состав более однороден, чем состав глина – вода. Анализ предельного напряжения сдвига в условиях горячего прессования показал, что особое значение в этом случае приобретает не столько зависимость $P_m = f(t)$, сколько зависимость $P_m = f(W, t)$.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние температурно-газовой среды обжига на формирование пористой структуры кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 1. — С. 56–61.
2. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние алюмосодержащего нанотехногенного сырья и пиррофиллита на муллитизацию стеклофазы в композиционных кислотоупорах / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 12–15.
3. **Абдрахимова, Е. С.** Формирование структурных кислотоупоров при обжиге глинистой части хвостов гравитации циркон-ильменитовых руд / Е. С. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 9. — С. 16–20.
4. **Абдрахимова, Е. С.** Физико-химические исследования пиррофиллита Никольского месторождения / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2010. — № 2. — С. 10–12.
5. **Абдрахимова, Е. С.** Влияние пиррофиллита на физико-механические свойства и кислотостойкость кислотоупоров / Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2009. — № 4. — С. 15–19.

6. **Голубчиков, В. В.** Определение предельных напряжений сдвига керамических масс при температуре 100 °С / В. В. Голубчиков, А. И. Готкинс // Тр. Украинской конф. по научным основам технологии производства стеновой строительной керамики, 16–19 июня 1969 г. — Киев : Наукова думка, 1969. — С. 114–116.
7. **Сайбулатов, С. Ж.** Исследование реологических свойств и напряженного состояния зологлиняных керамических масс в процессе сушки / С. Ж. Сайбулатов, И. М. Пиевский, А. И. Степанова, К. А. Нурбатуров // Промышленная теплотехника. — 1982. — Т. 4, № 3. — С. 62–65.
8. **Сайбулатов, С. Ж.** Золокерамические стеновые материалы / С. Ж. Сайбулатов, С. Т. Сулейменов, А. В. Ралко. — Алма-Ата : Наука, 1982. — 292 с. ■

Получено 06.03.19
© В. З. Абдрахимов, 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

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

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

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

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

- 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!

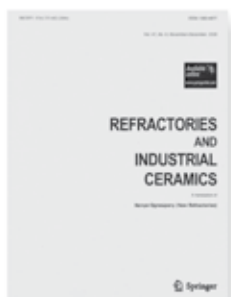


Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «Refractories and Industrial Ceramics» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была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





УДК 666.76+669].061.3(470)

XVII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ (16–17 мая 2019 г.)



В Москве, в НИТУ МИСиС 17–18 мая 2019 г. состоялась семнадцатая Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, организованная НИТУ МИСиС и Группой «Магnezит».

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ:

- **Металлургия и высокотемпературные процессы**
- **Огнеупорные и керамические материалы и изделия**
- **Сырьевые материалы и технологии огнеупоров и керамики**
- **Эксплуатация высокотемпературных агрегатов и служба огнеупоров**
- **Энергоэффективность металлургических процессов**

В работе конференции принимали участие руководители и ведущие специалисты крупных огнеупорных предприятий России, Украины, Польши — ОАО «Комбинат «Магnezит», АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «Первоуральский динасовый завод», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ОАО «Волжский абразивный завод», ЧАО «Запорожжогнеупор», ОАО «Дружковский огнеупорный завод», Магnezитовый завод «Rorszyce», S. A.; предприятий черной и цветной металлургии России и Казахстана — АО ЕВРАЗ ЗСМК, АО ЕВРАЗ НТМК, АО ОЭМК, АО «Волжский трубный завод», ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», АО «Северсталь-Менеджмент», АО «Оскольский электрометаллургический комбинат», ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова», ТОО «Казогнеупор 2015»; специалисты институтов РАН и научно-исследовательских институтов, кафедр высших учебных заведений России, Литвы — Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

Института проблем горения Министерства образования и науки Республики Казахстан, НИТУ МИСиС, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Уральского федерального университета, Южно-Уральского государственного университета, Магнитогорского государственного технического университета имени Г. И. Носова, Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, Московского государственного строительного университета, Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Вильнюсского технического университета имени Гедиминаса (Литва); торговые дома, научно-производственные предприятия, объединения и фирмы, производящие сырье, огнеупорные и теплоизоляционные материалы и изделия, вспомогательные материалы, приборы и оборудование для огнеупорного производства, а также зарубежные фирмы и их представительства в России.

• Конференцию открыл зав. кафедрой функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСиС к. т. н. **Д. В. Кузнецов**.

• С докладом «Цены на сырье и технико-экономические возможности в выборе огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей» выступил зам. главного редактора журнала «Новые огнеупоры», председатель оргкомитета конференции **Л. М. Аксельрод**.

• О новом производстве белого электрокорунда в России, о новых направлениях в производстве огнеупоров, разработке эффективных огнеупоров для металлургических агрегатов, в том числе современных волокнистых теплоизоляционных материалов, их эксплуатации и контроле стойкости в агрегатах черной металлургии рассказали: **А. Б. Лисафин** (А. Б. Лисафин, Н. Ю. Богданов, М. А. Горбаненко, ООО «Технокерамика») в до-

кладе «Новое производство белого электрокорунда в России и перспективные наработки в области оксидных сфероидизированных материалов», **М. В. Краснянский** (И. В. Егоров, А. Ю. Попов, М. В. Краснянский, ООО «Кералит») в докладе «Ресурсосберегающие огнеупорные решения компании «Кералит» для сталеразливочного производства», **В. А. Мусевич** (ООО «Торговый дом «БКО») в докладе «Огнеупоры АО БКО для реконструкции воздухонагревателей АО ЕВРАЗ ЗСМК», **А. Ю. Мартынов** (ОАО «Сухоложский огнеупорный завод») в докладе «Новые виды продукции ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», **О. Ю. Данилова** (О. Б. Иванова, Н. В. Ушакова, О. Ю. Данилова, Г. И. Кулёмина, Д. В. Данилов, ОАО «Волжский абразивный завод») в докладе «Внедрение в ОАО ВЗ методика контроля стойкости к щелочам карбид-кремниевых изделий на нитридной связке», **В. В.**

Скурихин (А. В. Сакулин, С. И. Гершкович, А. П. Маргишвили, В. В. Скурихин, АО «Боровичский комбинат огнеупоров») в докладе «Высокотемпературная деформация под нагрузкой и ползучесть алюмосиликатных изделий». О преимуществах гидравлических прессов ДГО542 и смесителей СМ1500-01, используемых в производстве огнеупорных изделий, сообщил **А. И. Скороваров** (А. И. Скороваров, А. В. Миронов, ПАО «Тяжстанкогидропресс») в докладе «Конструктивные особенности и конкурентные преимущества гидравлических прессов ДГО542 и смесителей интенсивного действия СМ1500-01, используемых в производстве огнеупорных материалов». С докладом «Испытания и оценка соответствия продукции — важнейшая составляющая поддержки российского экспорта» выступила эксперт по аккредитации испытательных лабораторий (центров) **Е. А. Ильина** (ООО «Лаборатория качества «ПРОФИЛЬ»).

Тезисы доклада А. Б. Лисафина опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2019 г.

- О применении собственных разработок для агрегатов металлургического производства доложили компании и предприятия — производители высококачественных огнеупорных изделий, в том числе с применением вспомогательных материалов и техногенных отходов, а также создатели современного оборудования для механической обработки огнеупоров, для комплексного анализа материалов в огнеупорной отрасли: **Д. В. Рябый** (Г. Г. Немсадзе, Р. А. Джоджуа, А. Н. Смирнов, Д. В. Рябый, К. Н. Шарандин, ООО «ГИР-Инжиниринг») в докладе «Современные огнеупоры для быстрой смены стаканов-дозаторов производства компании «GIR-ENGINEERING», Ltd», **К. А. Точелович** (Her Jung, К. А. Точелович, ООО «Металл проект») в докладе «Периклазоуглеродистые изделия для RH-вакууматора. Особенности производства», **К. И. Иконников** (Б. Л. Красный, К. И. Иконников, Д. А. Серебрянский, М. А. Вартанян, О. И. Родимов, ООО «НТЦ «Бакор») в докладе «Керамические фильтры для очистки отходящих горячих газов тепловых агрегатов в металлургии», **В. Г. Савкин** (ООО «СпецОгнеупорКомплект») в докладе «Пластичные полусухие массы как новый вид неформованных огнеупоров», **И. Р. Манашев** (И. М. Шатохин, Э. М. Манашева, И. Р. Манашев, Т. О. Гаврилова, ООО НТПФ «Эталон», Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова) в докладе «Разработка композиционных СВС-материалов на основе нитрида кремния для производства огнеупоров повышенной стойкости», **Э. О. Аймбетова** (Б. Н. Сатбаев, А. И. Кокетаев, Э. О. Аймбетова, Н. Т. Шалабаев, А. Б. Сатбаев, Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики

Казахстан) в докладе «Природоохранная технология комплексной утилизации техногенных отходов металлургической промышленности: самоспекающаяся химически стойкая огнеупорная масса», **С. И. Церман** (А. В. Беляков, С. И. Церман, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, ООО «Дельта» группы компаний «Адель») в докладе «Применение алмазного инструмента со структурированным рабочим слоем для сверления огнеупоров», **А. Е. Букреев** (ГК «Термо Техно») в докладе «Комплексные решения ГК «Термо Техно» для аналитического и испытательного контроля применительно к огнеупорной отрасли».

К. С. Дмитриев (ООО «ИНФОСМИТ») в докладе «Аэрированные легковесные огнеупоры: технология, свойства, применение» сообщил о создании аэрированных легковесных материалов. Их кажущаяся плотность составляет 0,4–0,8 г/см³, а предел прочности при сжатии в несколько раз выше, чем у существующих шамотных теплоизоляционных материалов.

Большой интерес участников конференции вызвал также доклад **А. А. Котенко** (И. А. Чугунова, В. В. Казаков, А. А. Котенко, ООО «Центр Тестирования и Контроля», АО «Волжский трубный завод», ООО «ЕвроТехМет») «Ремонт плит для шибберных затворов сталеразливочных ковшей».

Доклад А. А. Котенко, тезисы докладов Д. В. Рябова, К. И. Иконникова, И. Р. Манашева и Э. О. Аймбетовой опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2019 г.

- На конференции выступили известный ученый — д. г.-м. н. **В. А. Перепелицын** (ОАО «Динур») с докладом «Легирование и модификация — эффективные направления создания новых огнеупоров», а также сотрудники высших учебных заведений России, Литвы, Республики Казахстан: **Д. В. Кузнецов** (НИТУ МИСиС) с докладом «Нanomатериалы в технологиях огнеупоров», **В. В. Козлов** (Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)) с докладом «Вспененная корундовая керамика», **И. Ю. Бурлов** (Ю. Р. Кривобородов, И. Ю. Бурлов, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Научно-аналитический центр АО «Подольск-Цемент») с докладом «Инновационные огнеупорные высокоглиноземистые цементы», **Р. Стонис** (П. Здановичус, В. Антонович, Я. Щерба, Р. Стонис, Р. Борис, Вильнюсский технический университет имени Гедиминаса, Литва) с докладом «Исследование жаростойкого шамотного бетона со стойким к щелочным соединениям защитным слоем», **А. Х. Акишев** (А. Х. Акишев, С. М. Фоменко, С. Толендиулы, Институт проблем горения Министерства образования и науки Республики Казахстан) с докладом

«Исследование внутрискруктурных напряжений при воздействии неравномерных тепловых нагрузок».

Группа «Магнезит» представила на конференции 3 доклада по моделированию вращающейся печи, а также технологических процессов, происходящих при разливке стали: «Моделирование вращающейся печи в программном комплексе Siemens Star CCM+» (А. Н. Борзов), «Изучение влияния конструкции металлоприемного устройства слябовых МНЛЗ на движение металла в промежуточном ковше при отклонении струи от требуемого положения» (С. В. Сухарев — докладчик, А. В. Заболотский, П. В. Котровский, М. Ю. Турчин), «Моделирование теплового режима футеровки RH-вакууматора» (А. В. Заболотский — докладчик, А. О. Мигашкин, М. Ю. Турчин).

Тезисы докладов В. А. Перепелицына, В. В. Козлова, Р. Стониса, А. Х. Акишева, А. Н. Борзова, С. В. Сухарева и А. В. Заболотского опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2019 г.

• Представителями зарубежных фирм на конференции были сделаны доклады, касающиеся повышения качества стали за счет новейших разработок в области огнеупорных материалов, эксплуатации огнеупорных материалов в сталеразливочных ковшах и печах производства извести, в системе газовой продувки конвертера, а также заполнителей для получения высококачественных бетонов: «Повышение качества стали за счет применения уникальных технологий в огнеупорных изделиях и шлакообразующих смесях для непрерывной разливки стали» (Ф. Л. Мирзоев, Shinagawa Refractories, Япония, Sojitz JECT Corp., Россия), «Глобальные перспективы применения глиноземошпинельной футеровки в сталеразливочном ковше» (С. Клаус, Almatiss GmbH, Германия), «Объединенная компания Krosaki AMR Refractorios – Refractaria (Испания) — поставщик полного спектра высококачественных огнеупорных материалов для печей производства извести» (А. С. Спицин, Krosaki AMR Refractorios S. A. u., Испания), «Система газовой продувки конвертера» (С. Пишек, RHI Magnesita GmbH, Германия), «Заполнители для огнеупорных бетонов на основе алюминатов кальция и магния» (П. С. Гудовских, ООО «Имерис Аллюминейтс», Россия, Imerys Aluminates GmbH, Германия, Imerys Aluminate S. A., Франция, Imerys Technology Center, Франция, Imerys Technology Center, Китай).

На конференции были представлены также доклады: «Технология смешивания EIRICH для огнеупорных материалов с улучшенными характеристиками» (А. Буньяку, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG, Германия), «Сравнение термомеханических свойств огнеупоров на основе андалузита с огнеупорами на основе бокситов и спеченного муллита» (Ф. Ахоунто, Imerys Aluminate S. A., Франция, Imerys Technology Center, Австрия, Imerys Technology Center, Китай), «Современная технология рентгенофлуоресцентного анализа химического состава минерального сырья и готовых материалов при производстве огнеупоров» (Н. Н. Герасименко, Филиал АК «И-Глобалэдж Корп., Япония), а также три доклада от Магнезитового завода Ropczysce, S. A., Польша: «Новый инновационный материал для футеровки сталеразливочных ковшей», «Новая линия огнеупорных бетонов производства АО Магнезитовый завод «Ропчице», обеспечивающая быстрое нагревание огнеупорной футеровки» и «Неформованные огнеупорные материалы: классификация, свойства, применение».

Доклад и тезисы доклада С. Клауса, а также тезисы докладов А. С. Спицина, П. С. Гудовских, А. Буньяку и Ф. Ахоунто опубликованы в специальном выпуске журнала «Новые огнеупоры» № 5 за 2019 г.

• С заключительным словом выступил член оргкомитета конференции — Д. В. Кузнецов. На конференции зарегистрированы 254 участника. В конференции приняли участие делегации России, Литвы, Украины, Казахстана, а также Германии, Греции, Японии, США, Франции, Австрии, Польши, Китая. Всего было заслушано 39 докладов. В адрес редакции журнала «Новые огнеупоры» пришло 92 тезиса, которые опубликованы в специальном выпуске журнала № 5 за 2019 г. Презентации некоторых докладов будут на сайте НИТУ МИСиС www.kom.misis.ru в разделе «Размещение материалов конференции». Доклады, поступившие от авторов в редакцию журнала «Новые огнеупоры», будут опубликованы в последующих номерах журнала.■

Получено 30.05.19

© Г. Г. Гаврик (ООО «Функциональные наноматериалы»), 2019 г.
Фото — Т. П. Кошкина
(ООО «Функциональные наноматериалы»)



Д. В. Кузнецов



Л. М. Аксельрод



С. В. Сухарев



М. В. Краснянский



С. Клаус



П. С. Гудовских



В. А. Перепелицын



В. А. Мусевич



К. А. Точелович



В. Г. Савкин



П. Щивец



С. Пишек



И. Р. Манашев



Ф. Л. Мирзоев



Делегация компании Shinagawa



Д. В. Рябый



Р. Стонис



А. С. Спицин



А. Буньяку



А. Ю. Мартьянов



А. И. Скороваров



А. В. Заболотский



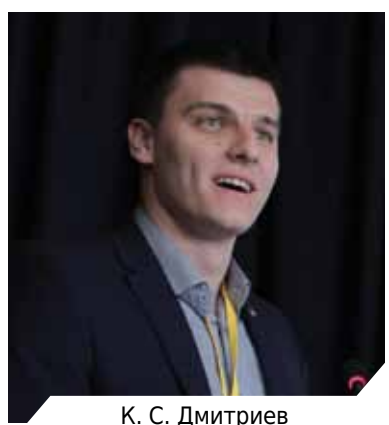
Ф. Ахоуанто



В. В. Скурихин



Е. А. Ильина



К. С. Дмитриев



А. А. Котенко



А. Н. Борзов



А. Б. Лисафин



К. И. Иконников



И. Ю. Бурлов



В. В. Козлов



О. Ю. Данилова



А. Х. Акишев



Н. Н. Герасименко



Р. Чапка



С. И. Церман



А. Е. Букреев



Р. Швершч



Э. О. Аймбетова







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-mail ognemet@mis.ru

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

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

ABSTRACTS

UDC 669.187.2:621.365.22.036.538

The influence of technological parameters of smelting on the durability of the lining of an arc steel-smelting furnace under the conditions of Ural Steel JSC

Shevchenko E. A., Shapovalov A. N., Dema R. R., Koldin A. V. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 3–7.

The results of the study of the influence of the main technological parameters of steel smelting (composition of charge materials, duration of smelting and furnace downtime, oxidation refining intensity and metal temperature at the outlet) on the lining resistance of a small arch of a steel-smelting arc furnace in the Ural Steel JSC are presented. Recommendations have been developed for optimizing the technological and energetic regimes of steel smelting, which make it possible to prolong the service life of the lining of a small vault and reduce the cost of steel production. Ill. 5. Ref. 20. Tab. 1.

Key words: arc steel-smelting furnace, chipboard lining, small chipboard, lining resistance, technological parameters.

UDC 666.3.022:666.762.1(575.1)

Perspective raw materials of Uzbekistan for the production of refractory materials

Kadyrova Z. R., Pirmatov R. Kh., Eminov A. A. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 8–11.

The results of studies of promising raw material resources of Uzbekistan (enriched kaolins, bauxite-like rock, high-alumina waste from the gas processing industry) to obtain high-alumina aggregates are presented. It is established that these raw materials in terms of their physico-chemical indicators meet the requirements for aluminosilicate and high-alumina materials used in metallurgical units. Ref. 13. Tab. 3.

Key words: refractory compositions, enriched kaolin, bauxite-like rock, waste from the gas processing industry, refractory aggregates.

UDC 549.517.1-492.2:621.74.045

Testing of electrocorundum powders of the company «Technoceramics» in the manufacture of ceramic molds

Baranova T. F., Dyakonova I. V., Shunkina N. I., Polyansky S. I., Nurtudinov Yu. R., Gorbanenko M. A. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 12–18.

The technology of manufacturing ceramic molds from electrocorundum powders of the company «Technoceramics» for the casting of parts from heat-resistant nickel alloys was investigated and developed. The powders were used instead of the commercially used electrocorundum powders of JSC Rusal. Molds for metal casting of various sizes and configurations of the internal cavity for casting cooled and uncooled blades of heat-resistant alloys were manufactured and tested. Technical properties of casting molds are preserved. The characteristics of castings of equiaxial and directional structure are provided in accordance with the technical requirements of the drawing and technical conditions. Ill. 5. Ref. 2. Tab. 6.

Key words: electrocorundum powders, molds for metal casting, cast parts, heat-proof alloys.

UDC 666.762.81:620.22-419.8]:621.3.035.2

Experimental and numerical study of the formation of thermophysical characteristics of carbon composite materials. Part 1. Formation of the thermophysical characteristics of the carbon composite material

Kolesnikov S. A., Kim L. V., Dudin V. R. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 19–27.

Conducted analysis of heat transfer in the amount of carbon-carbon composite materials. Experienced by found that homogeneous thermal state is formed at a depth of up to twenty structural cells of the composite. Identified characteristic layered structure porosity of the material in the form of pores-cracks. Experimentally demonstrated value of reducing coefficient of thermal conductivity for samples when their division into parts. Found that the process of cooling the hot rod of reinforcement from carbon composite substance to a lesser extent on effective thermal conductivity in transversal direction of a parallel beam of fibers to a greater extent the contact thermal resistance on the limits of the pores-cracks with a crack of air heat conductivity 0,3 W/(m·K). Ill. 5. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: carbon-carbon composite material (CCCM), reinforcement rod, reinforcement filaments, carbon reinforcement (matrix CM), the pores in the matrix, the pores of the bundle.

UDC 666.3:546.623-31].017

Properties of Al₂O₃-based ceramics with the addition of ultrafine Al₂O₃ powder synthesized by electrochemical method

Komolikhov Yu. I., Kashcheev I. D., Zemlyanoy K. G., Pudov V. I. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 28–30.

The results of studies of the regularity of sintering and properties of corundum-based ceramics with the addition of ultrafine powder (UFP) Al₂O₃ synthesized by electrochemical method are presented. It is shown that with an increase in the calcination temperature and the concentration of UFP Al₂O₃, a regular increase in linear shrinkage, microhardness and strength of ceramics is observed (the maximum values at 1550 °C are 27,8 %, 17 GPa and 340 MPa, respectively). The introduction of UFP Al₂O₃ allows even at a calcining temperature of 1550 °C to achieve an apparent ceramic density of 3,87 g/cm³. Ref. 12. Tab. 3.

Key words: ultrafine powder (UFP), electrochemical synthesis, Al₂O₃, ceramic, apparent density, microhardness.

UDC 666.762.1:666.792.32

High-alumina masses based on plasticized bauxite suspensions

Gavshina O. V., Doroganov V. A., Doroganov E. A., Onishchuk V. I., Trepalina Yu. N. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 31–35.

The results of studies of the reotechnological properties of plastic refractory masses based on bauxite suspensions

plasticized with refractory clay are presented. The regularities of the influence of the filler diameter and the content of the binder in the mass on the structural-mechanical and operational properties of samples based on it are established. Samples from the developed masses intended for molding at low pressure (up to 10 MPa) are characterized by high compressive strength (100–110 MPa) and relatively low porosity (up to 20–21%) after heat treatment at 1300 °C. Ill. 5. Ref. 20. Tab. 4.

Key words: plastic refractory masses, artificial ceramic binders (ACB), corundum (bauxite) aggregate.

UDC 666.762.854:666.3.015.4

Production of porous permeable ceramics based on silicon carbide for filtration of hot flue gases (the review)

Krasnyi B. L., Ikonnikov K. I., Vartanyan M. A., Rodimov O. I. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 36–42.

The article presents an analytical review of the literature on oxide ceramic binder, which are used to obtain porous silicon carbide materials. The most promising ceramic binders are determined and the properties of materials based on the data of ceramic binders are given. The mechanisms of action of modifiers that reduce the heat treatment temperature to 100 °C are considered. Ill. 3. Ref. 48.

Key words: silicon carbide, porous ceramics, gas cleaning.

UDC 666.951:662.998-492]:669.715

Unshaped diatomite based heat insulating material for aluminum alloys

Kashcheev I. D., Glyzina A. E., Finkelstein A. B., Scheffer A. A., Ishtuganov I. R., Pavlova I. A. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 43–46.

The results of the study of diatomites of the Ilinsky field (Sverdlovsk region) for the manufacture of unshaped insulation materials and their use as insulating materials in crucibles with aluminum melt are presented. The use of diatomite as a heat insulating material reduces the power consumption during the exposure of the aluminum melt in the crucible resistance furnace, prevents the appearance of hydrogen porosity and does not lead to saturation of the melt with silicon. Ill. 4. Ref. 7. Tab. 2.

Key words: diatomite, unshaped insulating backfill, aluminum melt, metal mirror protection.

UDC 666.762.1-436.1

Production and properties of lightweight refractories based on microporous calcined alumina

Zubashchenko R. V., Kuzin V. I. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 47–50.

The characteristic of domestic corundum insulation products is given. The properties of corundum lightweight products derived from microporous calcined alumina are studied. It is shown that such products are not inferior in their physicochemical properties to traditional lightweight products of corundum composition. Ill. 5. Ref. 11. Tab. 1.

Key words: corundum lightweight products, calcined alumina, polystyrene foam, microporous structure.

UDC 666.762.11-492.3-127

Non-fire clay heat insulation from self-sealing masses based on burnable additives of plant origin. Part 1. The choice of burnable additives of plant origin for self-consolidation of masses in a hydraulically closed volume

Sokov V. N. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 51–54.

It is proposed to modify the method of obtaining self-compacting masses by changing the nature of the compacting component — from expensive and environmentally unsafe polystyrene to a burnable plant-based additive that can self-absorb shrinkage moisture from the molding material enclosed in a hydraulically closed volume. At the same time, part of the mixing water under pressure penetrates into the clay particles with pre-modified physicochemical properties of the surface, forming a semi-permeable shell. Ill. 3. Ref. 3.

Key words: self-sealing mass, burnable additive of plant origin, hydraulically closed volume, technical millet, starch core, silicone fluid.

UDC 539.586:662.8.055.3]:549.623.93

The study of the maximum shear stress of the composition of pyrophyllite - clay component - water at elevated temperatures

Abdrakhimov V. Z. // New Refractories. — 2019. — No 7. — P. 55–57.

A sharp decrease in the ultimate shear stress in the range of 20–80 °C is observed when obtaining samples from the clay component without descendents. This contributes to the appearance of cracks and defects in the samples. The use of pyrophyllite in ceramic masses in obtaining samples ensures a gradual decrease in the ultimate shear stress P_m in the range of 20–80 °C. It is shown that to improve the drying properties of the samples, the composition of pyrophyllite – clay – water is more homogeneous than the composition of clay – water. Analysis of the P_m of the samples under the conditions of hot forming showed that it is not so much the dependence $P_m = f(t)$ that takes on special importance, but the dependence $P_m = f(W, t)$, where t — the temperature; W — the humidity. Ill. 1. Ref. 8. Tab. 2.

Key words: pyrophyllite, clay component, ultimate shear stress.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

EUROMAT 2019

EUROPEAN CONGRESS AND EXHIBITION
ON ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES

[HTTP://EUROMAT2019.FEMS.EU/](http://EUROMAT2019.FEMS.EU/)
1–5 сентября 2019 г.
Стокгольм, Швеция

FEMS
FEDERATION OF EUROPEAN
METALLURGICAL SOCIETIES

30
YEARS
1987–2017
www.fems.org