

Огнеупоры для производства технической керамики

Экспериментально показана возможность получения огнеупоров муллитокорундового состава с использованием боя импортного огнеупора и корундомуллитового состава на основе отечественного сырья. Отмечено минерализующее действие на процессы спекания огнеупоров добавок MgO и TiO_2 . Приведены результаты исследования экспериментальных составов огнеупоров и их свойства. Выделены муллитокорундовые и корундомуллитовые составы, пригодные для использования при производстве огнеупорной оснастки для обжига технической керамики.

Ключевые слова: *огнеупор, муллит, корунд, армирующая связка, каолин, глинозем, обжиг, техническая керамика.*

С развитием высокотехнологичных областей промышленности в нашей стране все большую роль играют керамические алюмооксидные изделия специального назначения, где на первый план выходят их физико-технические свойства при высоких температурах.

Холдинговая компания ОАО «НЭВЗ-Союз» в последние годы активно осваивает различные виды керамических изделий функционального и технического применения, при этом преимущественно изготавливается алюмооксидная керамика. Температура обжига керамических изделий в зависимости от габаритов и содержания Al_2O_3 в шихте составляет от 1 650 до 1 700 °С. Синтез материала и обжиг керамических изделий производят с использованием специальной огнеупорной оснастки, максимально использующей рабочий объем печи.

Процесс производства такого класса технической керамики требует огнеупорной оснастки для синтеза, обжига шихты и изделий. К оснастке предъявляются иные технические требования. Огнеупорные изделия, используемые при производстве технической керамики, имеют сложную геометрию, из них собираются многоуровневые этажерки для обжига деталей. Огнеупорная оснастка испытывает нагрузку не только на сжатие, но и на изгиб. Температура обжига этих изделий значительно превышает температуру расплавленного металла (более 1 600 °С). Материал огнеупорной оснастки не должен вступать во взаимодействие с обжигаемым изделием при высоких температурах, способен выдерживать многократные теплосмены без разрушения.

Известно [1–3], что корундовые и корундомуллитовые огнеупоры обладают высокой огнеупорностью и термостойкостью. Однако для вышеуказанной области применения отечественная огнеупорная промышленность не изготавливает необходимые изделия. Производства технической керамики вынуждены использовать импортную продукцию, что связано со значительными финансовыми затратами. Согласно выполненным нами исследованиям [4] микроструктура импортных огнеупоров представлена полифракционной крупнозернистой армирующей матрицей, состоящей из кристаллов электрокорунда или муллита, и мелкозернистой корундомуллитовой составляющей, которая цементирует зерна матрицы. Надо полагать, что такая сегментарная структура огнеупора препятствует зарождению новых и распространению существующих микротрещин в черепке в процессе эксплуатации. Пористость таких огнеупоров находится в пределах 15–30 %. Целесообразно было иссле-

довать возможность получения огнеупоров для указанных областей применения на базе отечественных исходных материалов и некоторых компонентов зарубежного производства.

Муллитокорундовые составы с использованием боя импортного огнеупора

Несмотря на высокие термомеханические свойства импортных огнеупорных изделий, в процессе эксплуатации имеет место выход их из строя по ряду причин, в том числе из-за механических повреждений, в результате чего накапливается значительное количество (тонны) боя огнеупора. Повторное использование отходов импортного огнеупора представляется экономически целесообразным, при этом имеется и техническая необходимость применения боя импортного огнеупора, так как чистого полифракционного отечественного плавленного муллита в России не имеется. Исследование возможности получения огнеупора с армирующей муллитовой матрицей представляет и научную-техническую задачу, поскольку такой огнеупор, как показывает производственный опыт, обладает высокими эксплуатационными свойствами. После дробления использованных капсулей фракционный состав боя имеет следующие показатели: крупная фракция (размер зерен 2–5 мм) – 28 мас. %; средняя (0,45–2 мм) – 47 мас. %; мелкая (меньше 0,45 мм) – 25 мас. %.

Экспериментальные составы (табл. 1) на основе боя импортного огнеупора были получены с использованием отечественного бокситогорского глинозема марки ГН [1] с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 95 мас. % и примесей оксидов железа, кремния и щелочных элементов меньше 1 мас. % (исходный глинозем предварительно измельчался до тонины помола со средним размером частиц менее 5 мкм), а также обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог» (Челябинская область), который представляет собой каолинитовую породу состава, мас. %: Al_2O_3 – 36,7; SiO_2 – 47,4; Fe_2O_3 – 0,59; CaO – 0,5; MgO – 0,1; TiO_2 – 0,4; $\text{N}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,8; ППП – 13,4 [2]. Модифицирующие добавки вводились в виде оксида магния и соли азотнокислого кальция ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Контрольный состав шихты (К) состоял из раздробленного боя импортного огнеупора-капселя при соотношении фракций: крупная – 30, средняя – 40, мелкая – 30 мас. %. Расчет шихтового состава осуществлялся исходя из заданного количественного соотношения (мас. %) армирующей матрицы и связующего вещества в черепке огнеупора. Глинозем и каолин выступали в качестве компонентов для синтеза связующего вещества, а армирующая матрица огнеупора формировалась зернами плавленного муллита разных фракций (крупная фракция от 2 до 5 мм и средняя фракция от 0,45 до 2 мм; соотношение фракций 3 : 1), полученных путем отсева раздробленного боя огнеупора-капселя по истечении срока службы.

Таблица 1

Составы экспериментальных шихт

№ ших- ты	Состав шихты, мас. %					Соотношение армирующая матрица – связка, мас. %		Особенности состава
	Бой кап-селей	Глинозем марки ГН	Као-лин	Добавка сверх 100 %, мас. %		Мат-рица	Связка	
				MgO	CaO			
К	100	–	–	–	–	40	60	Состав, целиком состоящий из боя импортного огнеупора
1	30	49	21	1	–	30	70	Состав с 30 мас. % боя и добавкой MgO
2	50	25	25	1	–	50	50	Состав с 50 мас. % боя, с уменьшенным содержанием глинозема и с добавкой MgO
3	50	35	15	–	–	50	50	Состав с 50 мас. % боя, с меньшим содержанием каолина и без модифицирующей добавки
4	50	35	15	1	–	50	50	Состав с 50 мас. % боя, с меньшим содержанием каолина и с добавкой MgO
5	50	35	15	0,7	0,3	50	50	Состав с комплексной добавкой MgO + CaO
6	70	21	9	1	–	70	30	Состав с повышенным содержанием 70 мас. % боя и с добавкой MgO
7	50	35	15	2	–	50	50	Состав с повышенным содержанием добавки MgO
8	50	35	15	0,5	–	50	50	Состав с уменьшенным содержанием добавки MgO
9*	52	34	14	1	–	52	48	Состав с предварительной термообработкой каолина при 1 200 °С

* Каолин был предварительно обожжен при температуре 1 200 °С.

Препарирование шихт осуществлялось механическим смешением первоначально мелкозернистых компонентов (глинозема, каолина и мелкой фракции боя) с последующим тщательным перемешиванием с грубозернистой муллитовой составляющей. В качестве технологического связующего при приготовлении пресс-порошков применялся водный 8–10%-й раствор поливинилового спирта (ПВС) в количестве от 8 до 10 % по массе шихты. Образцы (сплошные цилиндры $d = 35$ мм, $h = 19...20$ мм) прессовались из пресс-порошков при давлении 80–100 МПа. Было отмечено, что с увеличением содержания боя в шихте от 30 до 70 мас. % требовалось большее количество связующего. При прессовании пресс-порошков, содержащих крупные и средние зерна муллита с высокой твердостью, наблюдались заметные «задиры» по поверхности пуансона и цилиндра пресс-формы. Этотстораживающий факт необходимо учитывать при выборе технологии формообразования огнеупорных изделий из шихты на основе армирующей матрицы, содержащей зерна с высокой твердостью.

Обжиг образцов был осуществлен в туннельной печи при максимальной температуре 1 650 °С. Показатели спекания образцов (табл. 2) свидетельствуют: усадка образцов, изготовленных целиком из боя импортного огнеупора (состав К), была практически нулевой; наибольшей усадкой обладали образцы состава 1 с наименьшим содержанием боя (30 мас. %); образцы состава 2 с уменьшенным содержанием глинозема были спечены наиболее слабо; повышение содержания боя до 70 мас. % в

составе 6 затрудняет процесс спекания образцов; существенного влияния количества вводимой добавки MgO (от 0,5 до 2,0 мас. %) на усадку образцов при одинаковом соотношении основных компонентов не обнаружено, следовательно, количество вводимой добавки MgO может быть ограничено 0,5 мас. %; введение комплексной добавки MgO + CaO в состав 5 не выявило заметных различий по величине усадки образцов по сравнению с монодобавкой MgO; предварительная термообработка каолина при температуре 1 200 °С существенно снижает усадочные явления (состав 9*) в отличие от образцов на основе исходного обогащенного каолина.

Таблица 2

Показатели спекания и прочности образцов огнеупоров

№ состава	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %	Прочность на сжатие, МПа
К	2,39	11,5	27,6	-0,5	5
1	2,88	4,3	12,5	6,6	133
2	2,58	8,4	21,4	1,4	51
3	2,61	8,3	21,7	2,5	69
4	2,64	7,8	20,7	2,6	77
5	2,67	7,3	19,6	2,4	92
6	2,49	9,9	24,7	2,0	25
7	2,72	6,6	18,0	3,6	53
8	2,66	7,1	18,8	2,6	69
9*	2,75	7,5	20,5	0,5	32

* Каолин был предварительно обожжен при температуре 1 200 °С.

Микроструктурный анализ образцов огнеупоров в аншлифах и изломе черепка свидетельствует: контрольные образцы (состав К) имеют рыхлую структуру с меньшим содержанием крупных зерен по сравнению с исходным импортным черепком и с повышенным количеством мелкозернистой связки, видимых дефектов в виде трещин и расслоя не обнаружено; образцы составов 1, 5, 7, 8 имеют монолитный черепок с сохранением заданного скелета матрицы и равномерно распределенного между зернами муллита связующего вещества, их структура подобна импортному огнеупору (рис. 1); структура образцов состава 6 с повышенным содержанием боя (70 мас. %) дефектная (много макротрещин), видимо, это связано с недостаточным количеством образующего связующего вещества при взаимодействии каолина с глиноземом; использование в составе 9* предварительно обожженного каолина способствовало получению монолитного бездефектного черепка с достаточным количеством муллитокорундовой связки.

а)



б)



Рис. 1. Микроструктура образцов огнеупора:
а – экспериментального; б – импортного

Прочностные характеристики образцов отражают структурные различия экспериментальных составов огнеупоров.

Корундомуллитовые составы огнеупора на основе отечественного сырья

Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров были синтезированы на основе электрокорунда, глинозема и каолина. Глинозем использовался марок ГН и Г00 (ГОСТ 30559–98) производства Бокситогорского завода с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 95 мас. % и примесей оксидов железа, кремния и щелочных элементов меньше 1 мас. %. В качестве муллитообразующего компонента был применен обогащенный каолин марки КЖФ-1 (ГОСТ 21286–82) месторождения «Журавлиный Лог» (Челябинская область).

Расчет шихтового состава осуществлялся исходя из заданного количественного соотношения, мас. %, армирующей матрицы и связующего вещества в черепке огнеупора. Глинозем и каолин выступали в качестве компонентов для синтеза связующего вещества (керамической связки). Армирующая матрица огнеупора разных составов формировалась зернами электроплавленного корунда Юргинского абразивного завода (Кемеровская область, ТУ 3987-027-00221066-01) с фракциями: крупная фракция с размером зерен от 1 до 3 мкм, средняя фракция – от 0,18 до 1 мм и мелкая фракция – менее 0,18 мм (при соотношении фракций 3 : 1 : 1), а также на основе мелкозернистого (размер зерна менее 50 мкм) бокситогорского электрокорунда марки F50 (ТУ2-03600022106601997). Следует заметить, что в порошках юргинского электрокорунда встречаются металлические включения размером до 1–2 мм.

Технические характеристики сырьевых материалов и шихтовые составы экспериментальных корундомуллитовых огнеупоров приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Технические характеристики исходных сырьевых материалов

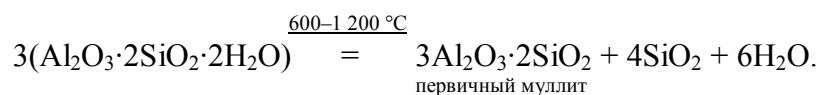
Материал (ГОСТ, ТУ, марка)	Технические характеристики									
	Химический состав, мас. %								Минераль- ный состав, мас. %	Гран. состав, мас. %
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O+ Na ₂ O	ППП, %		
Юргинский электрокорунд	>99,0	0,17	0,30	–	–	–	0,3	–	Корунд >99	$d = 3\text{--}6\text{ мм} - 21,4;$ $d = 0,5\text{--}3\text{ мм} - 50,0;$ $d \leq 0,5\text{ мм} - 28,6$
Бокситогор- ский электро- корунд	>99,0	0,01	0,02	–	–	–	0,2	–		$d < 500\text{ мкм} - 97$
Глинозем ГН	>99,0	0,08	0,02	–	–	–	0,1	–	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > 95$	$d_{\text{cp}} = 2,5\text{ мкм}$
Глинозем Г00	>99,0	0,01	0,02	–	–	–	0,4	–		
Каолин обога- щенный	36,7	47,4	0,59	0,5	0,1	0,4	0,8	14,0	Каолинит+ галлуазит – 96, кварц – 4	$d > 10\text{ мкм} - 10;$ $d = 1\text{--}10\text{ мкм} - 40;$ $d < 1\text{ мкм} - 50$
Оксид магния, ТУ609-4835–82	–	–	–	–	95,0	–	–	5,0	Периклаз – 100	$d_{\text{cp}} = 5\text{ мкм}$
Муллито- корундовый бой капсулей	78,4	19,5	0,22	0,14	0,6	–	–	–	Муллит, корунд	$d > 1\text{ мм} - 45;$ $d < 1\text{ мм} - 55$

Таблица 4

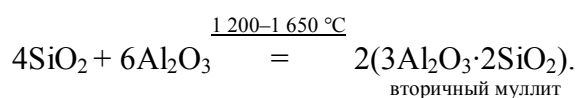
Шихтовой состав экспериментальных огнеупоров

№ состава	Исходные компоненты, мас. %								
	Фракции электрокорунда			Глинозем марки		Каолин	Бой капсулей	Модифицирующая добавка сверх 100 %, мас. %	
	юргинского		бокситогорского < 50 мкм	ГН	Г00			MgO	TiO ₂
	< 0,5 мм	0–3,0 мм							
1	25	–	–	47,9	–	27,1	–	–	–
1'	–	25	–	47,9	–	27,1	–	2	–
2	–	–	25	47,9	–	27,1	–	–	–
3	25	–	–	–	47,9	27,1	–	2	–
4	25	–	–	47,9	–	27,1	–	2	–
5	–	25	–	47,9	–	27,1	–	–	–
5'	–	25	–	47,9	–	27,1	–	–	1
6	22,5	–	–	43,2	–	27,1	10,2	–	–

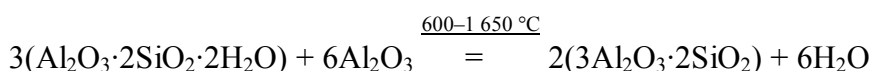
Корундомуллитовые составы были препарированы из расчета массового соотношения корундовая матрица – корундомуллитовая связка как 25 : 75. Предполагалось, что при нагреве каолина его алюминатная составляющая полностью вступает в реакцию образования муллита по схеме [1]:



Для связывания образовавшегося свободного кремнезема и получения вторичного муллита необходимо дальнейшее повышение температуры до 1 600–1 650 °С и введение технического глинозема марки ГН или Г00 для протекания реакции:



Следовательно, для полного связывания кремнеземистой составляющей каолина и получения стехиометрического состава муллита по реакции



количественное соотношение каолин – глинозем должно быть 55,8 : 44,2 мас. %. Фактический выход муллита по представленным реакциям может быть другим, поскольку он зависит от многих факторов: температуры, времени выдержки при максимальной температуре, дисперсности исходных компонентов и др. [1].

По факту экспериментальные шихты были взяты с избытком глинозема с целью получения связующего корундомуллитового состава. С учетом заданного минералогического состава в огнеупоре (корундовая матрица – 25, керамическая связка – 75 мас. %) шихтовой состав контрольной пробы имел соотношение исходных компонентов, мас. %: электрокорунд – 25; глинозем – 47,9; каолин – 27,1.

Расчетные химические и минералогические составы шихт представлены в табл. 5. Введение количества модифицирующих добавок осуществлялось сверх 100 % основного состава шихты.

Таблица 5

Расчетные химические составы экспериментальных шихт

№ состава	Химический состав, мас. %						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
1	85,7	13,4	0,4	0,14	0,02	0,30	–
1'	83,9	13,1	0,4	0,14	2,10	0,31	–
2	85,7	13,4	0,4	0,14	0,02	0,30	–
3	83,9	13,1	0,4	0,14	2,10	0,31	–
4	83,9	13,1	0,4	0,14	2,10	0,31	–
5	85,7	13,4	0,4	0,14	0,02	0,30	–
5'	84,7	13,0	0,3	0,13	0,14	0,35	1,18
6	82,4	13,4	0,3	0,15	0,02	0,30	–

Приготовление экспериментальных шихт осуществлялось механическим смешением первоначально мелкозернистых компонентов с последующим тщательным перемешиванием с грубозернистой корундовой составляющей. В качестве технологического связующего при приготовлении пресс-порошков применялся водный 10%-й раствор поливинилового спирта в количестве 8–10 % от массы шихты. Образцы (сплошные цилиндры: $d = 20$ мм, $h = 8 \dots 10$ мм) прессовались из пресс-порошков при давлении 80–100 МПа.

В целом все пресс-порошки имели хорошие прессовочные свойства, отпрессованные образцы не имели расслоя и видимых дефектов. Однако шихта 3 с использованием глинозема марки Г00 имела неудовлетворительные прессовочные свойства – образцы были с расслоями и трещинами. Изменение режимов прессования не дало положительных результатов.

Обжиг образцов осуществлялся в камерной электропечи Nabertherm при температуре 1 650 °С и изотермической выдержке 3 ч.

Показатели спекания и прочности образцов на сжатие приведены в табл. 6. Образцы составов 1', 3, 4, 5' с модифицирующими добавками MgO и TiO₂ спекались значительно интенсивнее, чем составы без добавок.

Таблица 6

Показатели спекания образцов огнеупоров

№ состава	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %		Прочность на сжатие, МПа
				по диаметру	по высоте	
1	2,37	13,0	31,1	0,0	0,6	254
1'	2,85	5,1	14,6	5,5	7,9	328
2	2,32	14,3	33,3	–0,3	0,2	139
3	2,17	17,4	37,9	5,7	–	23
4	2,90	4,4	13,9	6,9	9,9	326
5	2,53	8,7	22	1,8	3	293
5'	2,60	9,2	23,8	2,1	3,2	301
6	2,37	12,8	30,6	–0,1	0,1	191

Наибольшей прочностью при сжатии обладали образцы составов 1', 4, 5', которые были модифицированы добавками MgO и TiO₂. Следует отметить важную особенность характера разрушения образцов корундомуллитовых составов: разрушение образцов происходит постепенно, «без взрыва» при достижении критического значения нагрузки. Это свидетельствует о равномерном распределении по объему образца возникающих разрывных напряжений и микротрещин.

Анализ микроструктуры спеченных образцов (рис. 2) показывает, что структура огнеупоров без добавок имеет общий серый или белый цвет с равномерно распре-

деленными по объему зернами электрокорунда и наличием рыжеватых вкраплений. Связующее вещество в черепке от белоснежного до серого цвета. Поры мелкие. Модифицирующие добавки MgO и TiO_2 уплотняют структуру черепка. Закрепление зерен корунда корундомуллитовой связкой становится более монолитным, в то же время увеличивается количество рыжеватых вкраплений, наличие которых в структуре огнеупора является нежелательным, поскольку может привести к появлению внешних дефектов керамических изделий при обжиге. Частичная замена электрокорунда боем муллитокорундового огнеупора позволяет получить черепок материала удовлетворительного качества (состав 6).

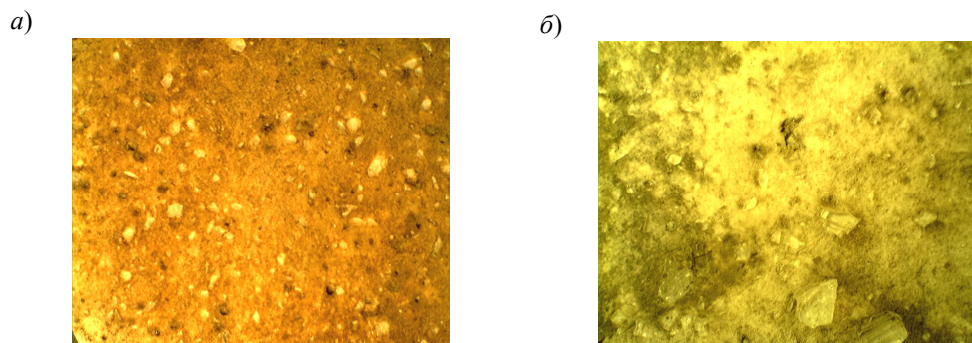


Рис. 2. Микроструктура корундомуллитовых огнеупоров:
а – состав 1; б – состав 5

Рентгенофазовый анализ (РФА) огнеупоров составов 1', 5 (рис. 3) показал, что соотношение составляющих фаз корунд–мullит изменяется в сторону увеличения содержания корунда в огнеупоре состава 5 (без добавки MgO). Большее содержание мullита в огнеупоре состава 1', возможно, связано с интенсифицирующим действием минерализующей добавки MgO .

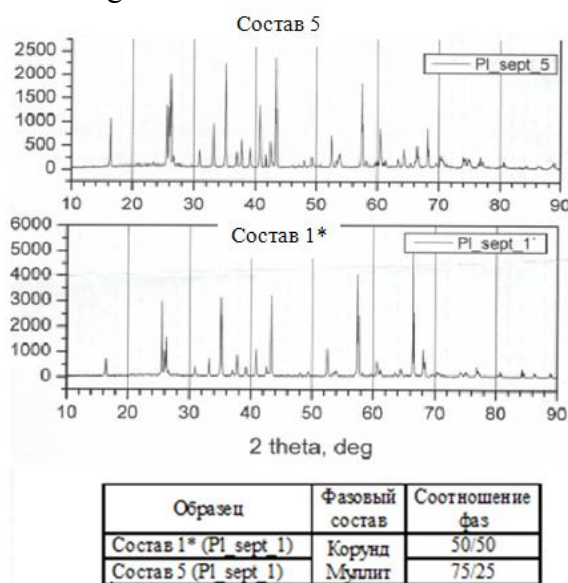


Рис. 3. Результаты РФА огнеупорных составов 1', 5

На основании результатов экспериментов по получению корундомуллитовых огнеупоров с использованием отечественного сырья можно заключить:

– экспериментальные составы огнеупоров на основе боя импортного огнеупора (крупнозернистых фракций мullита) и отечественного сырья (бокситогорского глинозема марки ГН и обогащенного каолина месторождения «Журавлиный Лог») име-

ют структурно-фазовый состав и показатели спекания, сравнимые с импортным огнеупором;

– введение модифицирующей добавки MgO в состав огнеупора способствует спеканию материала, при этом эффект минерализации достигается уже при содержании MgO 0,5 мас. %;

– корундомуллитовые огнеупоры с удовлетворительными характеристиками могут быть получены с использованием отечественных сырьевых материалов: электроплавленного корунда Юргинского абразивного завода (Кемеровская область), бокситогорского глинозема марки ГН и обогащенного каолина марки КЖФ-1 месторождения «Журавлиный Лог» (Челябинская область);

– для интенсификации процессов спекания исследованных составов огнеупоров в качестве модифицирующих добавок могут быть применены оксиды магния или титана.

Библиографический список

1. Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 607 с.
2. Каталог огнеупорной продукции / Боровичский комбинат огнеупоров. 2005. 60 с.
3. Плотников Л.А. Огнеупоры в черной металлургии. М.: Металлургия, 1973. 273 с.
4. Плетнев П.М., Тюлькин Д.С. Структурно-фазовые характеристики импортного огнеупора и муллитокорундовые составы с использованием его боя // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 1–2. С. 7–12.
5. Солодкин Н.Ф., Машриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической огнеупорной и стекольной промышленности: Справ. пособие / Под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. Томск: Аграф-Пресс, 2009. 332 с.

P.M. Pletnyov, D.S. Tyul'kin, Yu.K. Nepchatov. Refractory Materials for Manufacture of Technical Ceramics. The possibility of obtaining refractory mullite-corrundum compositions has been experimentally demonstrated using imported refractory breakage and a corundum-mullite composition based on domestic raw materials. The mineralizing effect due to MgO and TiO₂ additives on the sintering processes of refractories is shown. Results of an experimental study of refractory compositions and their properties are reported. Mullite-corrundum and corundum-mullite compositions suitable for manufacture of refractories to be used in the production of heat-resistant equipment for giving thermal treatment to technical ceramics were identified.

Keywords: *refractory product, mullite, corundum, reinforcing binder, kaolin, argil alumina, annealing, technical ceramics.*

Плетнев Петр Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры «Физика» СГУПС, член-корреспондент Сибирского отделения Академии наук высшей школы РФ, Российской академии естественных наук. Руководитель научного направления «Физика структурных дефектов и физико-химические основы получения функциональных керамических материалов». Специализируется в области регулирования микроструктуры и свойств оксидной керамики. E-mail: pletnevpm@stu.ru

Тюлькин Дмитрий Сергеевич – аспирант СГУПС, инженер-технолог научно-технического отдела в ООО «Керамик Инжиниринг». Область научных интересов: разработка огнеупорных составов и технологии изготовления изделий для обжига технической керамики, технология формования крупногабаритных алюмооксидных изделий методом водного шликера. E-mail: tds88855@gmail.com

Непочатов Юрий Кондратьевич – аспирант кафедры «Физика» СГУПС. Область научных интересов: современное материаловедение, технические керамические материалы.