

УДК 666.3/.7

П.М. Плетнев, Д.С. Тюлькин

Физико-химические принципы получения огнеупоров для производства технической керамики

В статье представлены основные принципы получения огнеупорных материалов для обжига технической керамики. Специфические требования к огнеупорной оснастке: высокая огнеупорность (не менее 1 650 °С), исключение взаимодействия с обжигаемыми изделиями и максимальное количество теплосмен обосновывают необходимость использования корундовых и муллитовых составов. Анализ диаграмм состояния, содержащих Al_2O_3 и SiO_2 , позволяет определить области составов с температурой образования эвтектического расплава более 1 750 °С. Повышенная устойчивость огнеупорной оснастки к циклическим теплосменам может быть обеспечена созданием определенной структуры черепка материала. Черепок огнеупора должен представлять собой кристаллический каркас из плавленных или высокообожженных зерен корунда или муллита, скрепленный цементирующей керамической связкой. При эксплуатации кристаллический каркас выполняет роль инертного наполнителя, тогда как керамическая связка задает необходимую прочность и пористость изделию при спекании и во многом определяет эксплуатационные характеристики изделия. Структура огнеупора должна обладать определенной пористостью с сохранением прочностных характеристик. Технологии получения указанных огнеупоров должны включать: подготовительные операции по синтезу и подготовке исходных материалов, а также методы и режимы формования и спекания изделий. При выборе методов формования необходимо учитывать габариты и форму изготавливаемых изделий. Наиболее приемлемым способом формования изделий простой формы в виде призм (стоек) и плит является полусухое прессование с использованием прессов большой мощности, а для изделий сложной конфигурации (объемные капсулы, различные контейнеры и др.) – применение способа формования по технологии виброуплотнения.

Ключевые слова: огнеупоры, корунд, муллит, наполнитель, керамическая связка, прессование, виброуплотнение.

Огнеупорные изделия занимают большую часть производимых в России керамических изделий как в количественном, так и в денежном выражении. Этот факт обусловлен тем обстоятельством, что огнеупорные изделия широко применяются в металлургической отрасли нашей страны в качестве различных футеровок и элементов для разлива и перемещения расплавов металла. Поэтому отечественная огнеупорная промышленность направлена на удовлетворение потребностей именно металлургического производства. Главным требованием к данным изделиям в этом случае является их огнеупорность – способность выдерживать температуру расплавленного металла, быть устойчивыми к контакту с ним. Особенностью использования огнеупорных изделий в металлургии является наличие различных видов футеровки, которые страхуют друг друга (если расплавленный металл проникает за первый слой футеровки, существует второй и чаще всего третий слой). Как правило, огнеупорные изделия используются одноразово или с небольшим количеством теплосмен [1, 2].

С развитием высокотехнологичных областей промышленности в нашей стране все большую роль играют керамические изделия функционального назначения с повышенным уровнем физико-механических и диэлектрических свойств. Процесс их производства требует специальной огнеупорной оснастки на этапах синтеза материала и обжига изделий. В этом случае к огнеупорным изделиям предъявляются иные технические требования с учетом особенностей эксплуатационных условий.

Из всего разнообразия видов технической керамики наибольшая доля в ее производстве приходится на изготовление изделий из алюмооксидной керамики (вакуумноплотные изоляторы, подложки, корпусы электронных устройств, бронекерамика, медицинские протезы и др.).

Алюмооксидная керамика в своем составе содержит более 95,0 мас. % Al_2O_3 , что определяет высокие температуры обжига изделий (более 1 600 °С) и, следовательно, повышенные требования к огнеупорной оснастке [3, 4].

На основании анализа особенностей производства и предъявляемых технических требований к высокотемпературным

видам технической керамики (в частности, алюмооксидной) можно сформулировать следующие требования к огнеупорной оснастке, необходимой для изготовления керамических изделий:

1. Огнеупорность материала должна быть не менее температуры обжига изделия (1 650 °С).

2. Огнеупорные изделия должны быть устойчивы к действию сжимающих и изгибающих усилий при высоких температурах, т.е. должны обладать повышенной термомеханической устойчивостью.

3. Огнеупорная оснастка должна выдерживать без разрушения и деформаций многократное количество теплосмен (не менее 50 теплосмен) в режиме от комнатной температуры до 1 600 °С и более.

4. Материал огнеупорной оснастки не должен вступать во взаимодействие с обжигаемыми изделиями при высоких температурах для исключения их припекания к поверхности огнеупора.

5. Принятые технологические приемы формования огнеупора должны позволять изготавливать огнеупорную оснастку различной конфигурации и габаритов.

6. Огнеупорные изделия не должны иметь дефектов в виде выплавок, окрашивающих легкоплавких пятен железосодержащих соединений для исключения поверхностного загрязнения обжигаемых деталей.

Таким образом, для выполнения вышеуказанных требований к огнеупорной оснастке, используемой при производстве технической керамики, необходимо, используя богатый научный и технический опыт изготовления огнеупоров для металлургии, определить основные физико-химические принципы получения данного вида продукции с учетом специфики ее эксплуатации, включая новые подходы к выбору исходных материалов, проектированию состава и структуры огнеупора с заданным комплексом свойств.

На основании известного в материаловедении положения «состав – технология – структура – свойства» из множества существующих видов огнеупорных материалов

для решения настоящей научно-технической задачи наиболее предпочтительными являются корундовые, корундомуллитовые и муллитокорундовые огнеупоры, которые по своей физико-химической природе наиболее близки к обжигаемым алюмооксидным керамическим материалам.

Одним из важных принципов получения огнеупорной оснастки для производства технической керамики является установление высоких критериев к минеральному, зерновому, химическому составам исходного сырья с минимальным содержанием побочных фаз и легкоплавких примесей.

При проектировании шихтового состава огнеупора необходимо использовать сведения по диаграммам состояния систем оксидов, входящих в состав материала, в частности систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Для алюмосиликатных огнеупоров система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ имеет принципиальное значение, поскольку диаграмма ее состояния определяет физико-химические процессы, протекающие при обжиге, плавлении и кристаллизации керамических материалов, изготавливаемых на ее основе. Исследованию диаграммы состояния данной системы в различных условиях посвящено большое количество работ как отечественных, так и зарубежных авторов. Оказалось, что процессы взаимодействия Al_2O_3 и SiO_2 зависят от многих факторов, поэтому результаты исследований разных авторов не имеют строгого соответствия. Наиболее признанными и имеющими определенное подтверждение на практике являются диаграммы состояния по Торопову – Галахову и Арамаки – Рою (рис. 1) [5].

Согласно этим исследованиям образующийся муллит характеризуется конгруэнтным плавлением и конгруэнтной кристаллизацией расплавов соответствующего химического состава. Было установлено существование твердых растворов, образуемых муллитом и корундом, при этом температура эвтектики между корундом и твердыми растворами муллита при содержании 79 мас. % Al_2O_3 составляет

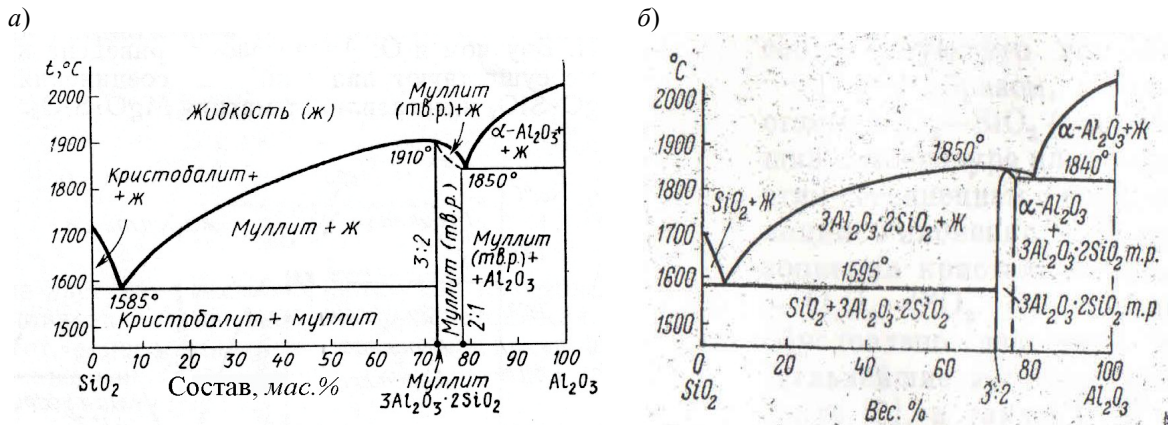


Рис. 1. Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$:
а – по Торопову – Галахову; б – по Арамаки – Рою

1 850 °С. Область твердых растворов охватывает диапазон составов от $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Надо полагать, что сложность протекающих процессов взаимодействия в этой системе в зависимости от взятых соотношений $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, наличия примесей, физико-химического исходного состояния компонентов в конкретном случае может по-разному проявиться и оказать влияние на конечные свойства получаемого материала.

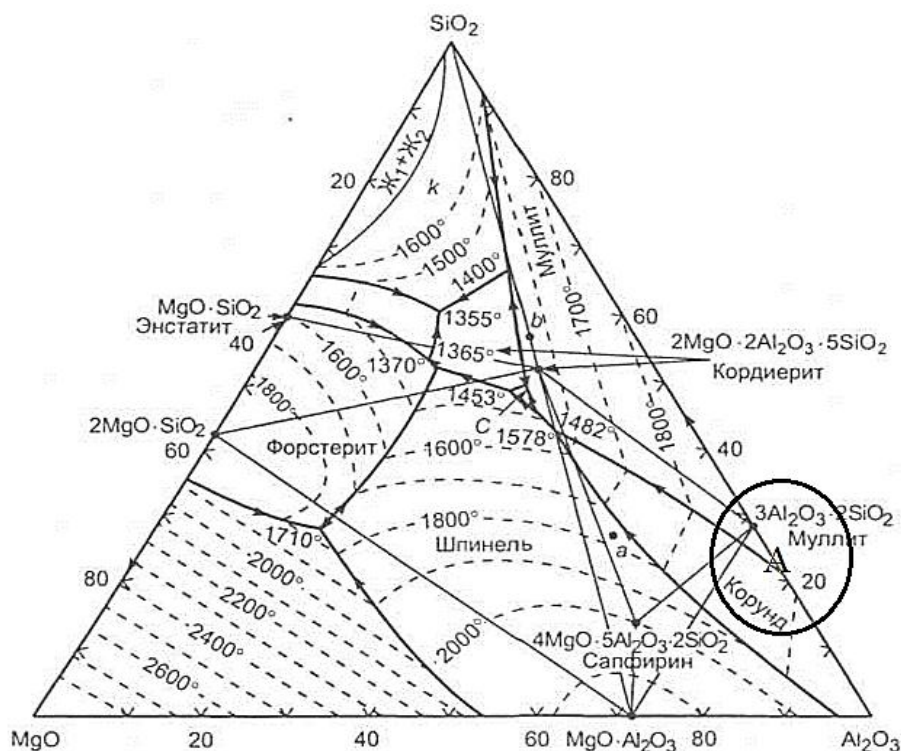
Согласно диаграмме состояния следует ожидать, что при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ более чем 3 : 2 в качестве образующих соединений при нагреве шихт до температур более 1 450 °С должны выступать $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллит в виде твердых растворов вплоть до температуры 1 850 °С. Для стехиометрического состава шихты: Al_2O_3 – 78 мас. % и SiO_2 – 22 мас. % и при достижении температуры нагрева 1 850 °С возможно образование эвтектического расплава. Работоспособность огнеупора с повышенным содержанием глинозема (более 75 мас. %) в шихте потенциально должна быть высокой, поскольку появление жидкой фазы до температуры 1 850 °С не имеет места в этой системе (при условии исключения наличия легкоплавких примесей).

Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Настоящая трехкомпонентная система имеет важное значение при расчете эвтектических смесей для эффективного спекания технической керамики, применительно к изготовлению корундомуллитовых

огнеупоров она полезна при использовании оксида магния в качестве модифицирующей добавки. Следует отметить, что количество модификатора в шихте, как правило, ограничивается несколькими процентами, чаще всего 1,0...2,0 мас. %. Поэтому, как следует из анализа диаграммы состояния этой системы, при предпочтительном содержании основных оксидов (Al_2O_3 и SiO_2) в составе корундомуллитовых огнеупоров в пределах Al_2O_3 – 70...85 мас. %; SiO_2 – 15...30 мас. % (область А на рис. 2) вплоть до температур до 1 800 °С появления расплава не должно быть, что является важным фактором при расчете составов шихты огнеупоров.

Наряду с соблюдением принципа проектирования состава шихты огнеупора и научно обоснованным выбором исходных материалов важным является принцип создания заданной структуры черепка материала. Огнеупорные изделия при производстве технической керамики, как было указано ранее, подвергаются высокотемпературным и механическим воздействиям, они должны сохранять долговременную работоспособность в течение многократных теплосмен (более 50 циклов) от комнатной температуры до 1 700 °С. Поэтому структура черепка такого огнеупора должна представлять собой кристаллический каркас (матрицу) из плавящихся или высокообожженных зерен корунда или муллита (наполнителя) в зависимости от проектируемого состава

Рис. 2. Диаграмма состояний $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

шихты огнеупора (такие зерна не подвергаются усадочным явлениям), скрепленный цементирующей керамической связкой, родственной по природе основному каркасу.

Необходимость сочетания корунда и муллита в структуре огнеупора обусловлена как химическим сродством этих соединений и высокой огнеупорностью ($T_{\text{пл}}$ корунда = 2050 °C, $T_{\text{пл}}$ муллита = 1850 °C), так и близостью значений их физико-механических характеристик (КТЛР, модуля упругости, прочности), что предотвращает возникновение механических напряжений в черепке [6].

Важным в формировании черепка является получение структуры сегментарного типа с заданным содержанием пор, поскольку пористая структура может гасить зарождающиеся микротрещины и тормозить их распространение по изделию. Для большинства огнеупоров пористость колеблется от 15 до 30 %. При более плотной структуре распространение микротрещин увеличивается, а большая пористость приводит к снижению механической прочности огнеупора на изгиб и сжатие [7].

Создание сегментарной структуры огнеупора может быть обеспечено за счет применения в шихте полифракционного состава кристаллической составляющей (корунда или муллита) и мелкозернистой керамической связки определенного состава и тонины помола. Поскольку основная роль связки состоит в надежном скреплении крупных зерен наполнителя с обеспечением сегментарной структуры черепка, то для активации спекания изделий целесообразно применять связку в виде тонкомолотого муллита или синтезированного порошка муллитокорундового состава. Синтез муллитообразований в черепке может быть осуществлен одновременно с процессом обжига огнеупорных изделий, зашихтованных исходными компонентами в виде каолина и глинозема.

При этом за счет дополнительных усадочных явлений в процессе фазообразования может формироваться микротрещиноватая структура черепка, способствующая повышению стойкости огнеупора к термомеханическим нагрузкам [8].

К важным технологическим факторам, влияющим на формирование необходимой структуры огнеупора, следует также

отнести тонины помола исходных компонентов керамической связки и содержание примесей в сырье.

Тонина помола связки будет определять ее активность к процессам спекания огнеупора, а наличие примесей – возможность появления жидкой фазы в черепке при эксплуатации огнеупора, что может вызвать деформационные явления в материале.

Технологический принцип должен предусматривать выбор и установление рациональных методов и режимов формования и спекания огнеупорных изделий заданной конфигурации: наиболее приемлемым способом формования изделий простой формы в виде призм (стоек) и плит является полусухое прессование с использованием прессов большой мощности, а для изделий сложной конфигурации (объемные капсулы, различные контейнеры и др.) – применение способа формования по технологии виброуплотнения [9, 10, 11].

Таким образом, для изготовления конкурентоспособных на российском и мировом рынках качественных огнеупорных изделий, используемых для обжига керамических изделий технического назначения, необходимо использовать следующие физико-химические принципы и технологические приемы:

1. В качестве структурообразующей матрицы огнеупора должен быть использован электроплавленый корунд или муллит со строго регламентированным

зерновым фракционным составом, с минимальным содержанием примесей оксидов железа, щелочных элементов, с исключением металлических включений.

2. Керамическая связка, скрепляющая скелет кристаллической матрицы, должна представлять по фазовому составу муллит или смесь муллита и корунда с преобладанием той или другой минералогической основы с учетом вида матрицы.

3. Для интенсификации процессов спекания огнеупоров необходимо обеспечение высокой тонины помола шихты керамической связки и использование эффективных модифицирующих добавок.

4. В качестве исходных компонентов для получения керамической связки должны быть использованы отечественные марки глинозема (например, марки ГН и Г00) и высококачественные сорта обогащенного каолина (например, марка КЖФ месторождения Журавлиный Лог в Челябинской области).

5. Технологическая реализация получения огнеупорных изделий муллитокорундового и корундомуллитового состава возможна при использовании высокоэффективного помольного оборудования (планетарных, вибрационных, шаровых), фракционного отсева, эффективного смешительного оборудования для получения пресс-порошков, обеспечивающих однородную и достаточно плотную структуру формовки, и соответствующего подбора органических связующих, оборудования для прессования и виброуплотнения.

Библиографический список

1. Перспективы развития российских предприятий по производству огнеупоров. URL: <http://uecs.ru/uecs54-542013/item/2215-2013-06-24-06-41-56> (дата обращения: 05.09.2015 г.).
2. Состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности. URL: <http://lib.znate.ru/docs/index-114293.html> (дата обращения: 05.09.2015 г.).
3. Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Технология огнеупоров. М.: Металлургия, 1978. 376 с.
4. Кащеев И.Д. Свойства и применение огнеупоров. М.: Теплотехник, 2004. 352 с.
5. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
6. Стрелов К.К., Кащеев И.Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 608 с.
7. Инамура Я. Огнеупоры и их применение / Пер. с яп. А.А. Тихонова. М.: Металлургия, 1984. 448 с.
8. Роучка Г., Вутнау Х. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания. М.: Интернет Инжиниринг, 2010. 392 с.
9. Производство огнеупоров полусухим способом / А.К. Карклит, А.П. Ларин, С.А. Лосев, В.Е. Верниковский. М.: Металлургия, 1981. 320 с.

10. Пивинский Ю.Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Виброреология. Вибрационные методы уплотнения и формования // Огнеупоры. 1994. № 7. С. 14–20.

11. Пивинский Ю.Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Общая характеристика вяжущих систем // Огнеупоры. 1990. № 12. С. 10–17.

P.M. Pletnev, D.S. Tyulkin

Physico-chemical Principles of Making Refractories for the Production of Technical Ceramics

Abstract. The present paper investigates the basic principles of the production of refractories for the technical ceramics firing. Some specific requirements for the fire-resistant facilities: high fire resistance (at least 1 650 °C), the exclusion of interaction with fired products and the maximum number of thermal cycles justify the need for the use of corundum and mullite compositions. The analysis of phasing diagrammes comprised of Al_2O_3 and SiO_2 allows to determine the range of compositions with eutectic melt formation temperature of over 1 750 °C. Increased resistance of refractory facilities to the cyclic thermal cycles may be provided by the creation of a specific structure of a sherd. The sherd of the refractory must be a crystal framework comprised of fused or high fired corundum or mullite grains fastened by cementitious ceramic bond. When in service, the crystalline framework acts as an inert filler, while the ceramic bond gives necessary strength and porosity to the product during baking and mainly determines operating characteristics of the product. The refractory structure must have certain porosity and remain firm. The technology of producing the refractories must include prior operations connected with synthesis and preparation of primary materials, and methods and modes of products formation and baking. When choosing a formation method, the size and shape of manufactured products must be considered. The most acceptable way of formation of products having simple shape of prisms (racks) and plates is semidry pressing under high-power presses, while complex configuration products (solid saggars, various containers, etc.) necessitate the use of vibrocompaction technology.

Key words: *refractory; corundum; mullite; filler; ceramic bond; pressing; vibrocompaction.*

Плетнев Петр Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры «Физика» СГУПС.
E-mail: pletnevpm@stu.ru

Тюлькин Дмитрий Сергеевич – аспирант кафедры «Физика» СГУПС.