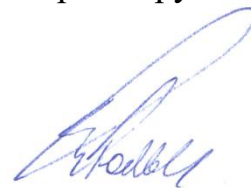


На правах рукописи



ТЮЛЬКИН ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И МУЛЛИТА С ПОВЫШЕННОЙ
СТОЙКОСТЬЮ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ДЕФОРМАЦИЯМ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный университет путей сообщения» и обществе с ограниченной ответственностью «Керамик Инжиниринг»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Плетнев Петр Михайлович

Официальные оппоненты: Кашеев Иван Дмитриевич

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург), заведующий кафедрой «Химическая технология керамики и огнеупоров»

Болгару Константин Александрович

кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Томский научный центр» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), младший научный сотрудник отдела структурной макрокинетики

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «18» октября 2016 года в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.269.08 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30, корп. 2, ауд 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.269.08
д.т.н, доцент



Е.Н. Ивашкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Среди всего спектра огнеупорных материалов широкое применение находят корундовые и муллитовые огнеупоры, обладающие достаточно высокими значениями огнеупорности и прочности. На основе корунда и муллита разработан целый ряд составов, предназначенных, в основном, как и другие классы огнеупоров, для удовлетворения нужд металлургической промышленности.

В то же время существуют производства высокотемпературной технической керамики, в частности алюмооксидной, которая играет важную роль в развитии высокотехнологичных областей современной техники. Процесс производства этого вида керамики требует использования специальной огнеупорной оснастки с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям и с длительным сроком службы для синтеза материалов и обжига изделий (температура ≥ 1650 °С, действие многократных теплосмен, механических напряжений на изгиб и сжатие, химическая инертность и др.).

Специального производства огнеупорных изделий, обладающих длительной работоспособностью в указанных условиях, в России не существует, и отечественные предприятия по изготовлению высокотемпературной технической керамики вынуждены использовать импортную продукцию.

Научно-техническая задача по разработке огнеупорных составов и технологий получения на их основе изделий различной конфигурации и размеров для указанных области применения является важной и актуальной.

Степень разработанности темы. Процессы получения корундовых и муллитокорундовых огнеупорных материалов достаточно глубоко изучали российские и зарубежные ученые в области керамических материалов Кайнарский И. С., Будников П. П., Стрелов К.К., Карклит А. К., Кашеев И. Д., Попильский Р. Я., Суворов С. А., Орданьян С. С., Перепелицын В. А., Роучка Г., Вутнау Х., Инамура Я., Эванс А. Г., Лэнгдон Т. Г., Араки С. и др. Разработанные корундовые и муллитовые огнеупорные материалы на глинистой связке широко применяются в многотоннажном производстве изделий металлургической отрасли. Вместе с тем эксплуатационные особенности применения огнеупорных материалов для нужд производства высокотемпературной технической керамики требуют нового научного решения при разработке материалов на основе корунда и

муллита с использованием огнеупорных керамических связок, близких по химическому составу основному веществу (наполнителю).

Таковыми могут быть связующие муллитоглиноземистого состава. Керамические связки подобного состава и огнеупорные материалы на их основе недостаточно изучены, поэтому существует необходимость в изучении физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании материалов на основе корунда и муллита с применением муллитоглиноземистых связок, и в разработке технологии получения огнеупорной оснастки (изделий) с их применением.

Работа по теме диссертации выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: Минобрнауки России «Создание промышленного производства изделий из функциональной и конструкционной наноструктурированной керамики для высокотехнологичных отраслей» шифр 2010-218-01-140 от 07 сентября 2010 г.; «Создание промышленного производства изделий из наноструктурированной керамики на базе ХК ОАО «НЭВЗ-Союз» совместно с ОАО «РОСНАНО» 2010–2014 гг., а также соответствует программе по импортозамещению в РФ до 2020 г.

Объекты исследования: корундовые и муллитокорундовые огнеупорные материалы на основе муллитоглиноземистых керамических связок.

Предмет исследования: физико-химические процессы синтеза и спекания огнеупорных материалов на основе корунда и муллита с применением муллитоглиноземистых связок, процессы фазо- и структурообразования при обжиге получаемых огнеупорных изделий.

Целью работы является разработка составов и технологии получения огнеупорных материалов с фрагментарной структурой на основе корунда и муллита для долговременной службы в качестве огнеупорной оснастки при производстве высокотемпературной керамики.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи:**

1. Выбор и исследование химического, фазового состава, структуры и технических характеристик исходных компонентов (глинозема, электрокорунда, каолина, высокоглиноземистого цемента) для получения огнеупорных материалов на основе корунда и муллита с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям.

2. Исследование физико-химических процессов, протекающих при синтезе огнеупорных муллитокорундовой и корундовой керамических связок с содержанием Al_2O_3

более 72 мас.% из различных сырьевых компонентов, в том числе с использованием модифицирующих добавок и алюминатов кальция.

3. Разработка составов огнеупорных материалов на основе муллита или корунда с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям и технологии получения изделий методом полусухого прессования.

4. Разработка составов и технологии вибролитья для получения корундовых огнеупорных изделий сложной формы с применением высокоглиноземистого цемента с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 80$ мас.%.

5. Разработка базовых технологий получения огнеупорной оснастки различной конфигурации для производства высокотемпературной керамики. Проведение опытно-промышленных испытаний разработанных огнеупорных материалов (изделий) на стойкость к высокотемпературной деформации под механической нагрузкой и на срок службы в серийном производстве.

Научная новизна:

1. Предложена модель фрагментарной структуры огнеупорного материала на основе корунда и муллита, учитывающая особенности работы изделий в качестве конструктивных элементов с повышенной температурой деформации и включающая сочетание крупнозернистого наполнителя и активной тонкодисперсной керамической связки, армированной мелкими зернами наполнителя и синтезируемым муллитом или $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2. Показано, что при синтезе муллито-корундовой огнеупорной керамической связки с содержанием Al_2O_3 от 72 до 80 мас.% из смеси каолина и тонкомолотого глинозема муллитообразование протекает в широком температурном интервале (1100–1650 °С), при этом формируется тонкоигльчатый муллит с размером игл 10–15 мкм и соотношением длины к диаметру 8:1. Введение модифицирующих добавок MgO и TiO_2 приводит к росту кристаллов муллита до 15–20 мкм и уменьшению отношения длины к диаметру до 5:1, при этом наблюдается уплотнение керамической связки по сравнению с немодифицированными составами.

3. Установлено, что формирование корундовой (высокоглиноземистой) огнеупорной связки из смеси тонкодисперсного глинозема и высокоглиноземистого цемента (2:1) при нагревании до 1650 °С сопровождается ступенчатым разложением гидратированных алюминатов кальция и образованием гексаалюмината кальция ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), при этом

конечный фазовый состав связки представлен высокоогнеупорным гексаалюминатом кальция пластинчатой формы и тонкозернистым корундом гексагональной формы.

4. Установлено, что введение добавок MgO и TiO_2 в состав муллитовых и муллитокорундовых масс повышает плотность материала на 15–17 %, прочность на 30–50 % за счет интенсивного спекания связки и образования прочных связей зерно-связка-зерно, при этом огнеупорность превышает 1700 °С.

5. Установлено, что использование фракционированного электрокорунда, тонкоизмельченного ($d_{ср} < 4$ мкм) глинозема и высокоглиноземистого цемента с содержанием $Al_2O_3 \geq 80$ мас.% при соотношении компонентов: 8 : 1,3 : 0,7 позволяет получить огнеупорные материалы с прочностью на изгиб 36–44 МПа, температурой начала деформации под нагрузкой более 1700 °С и числом термоциклов 1700–20 °С свыше 40, при этом высокая стойкость огнеупорного материала к деформациям при повышенной температуре обеспечивается свойствами керамической связки, состоящей из кристаллов $\beta-Al_2O_3$ и Al_2O_3 , а фрагментарная структура материала обеспечивает повышенный ресурс работы при термоциклических нагрузках.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представления о твердофазном спекании с участием малых количеств расплава и формировании фрагментарной структуры корундовых и муллитокорундовых огнеупорных материалов на основе огнеупорных керамических связок, состоящих из игольчатых кристаллов муллита, корунда и $\beta-Al_2O_3$.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработаны составы муллитовых и муллитокорундовых огнеупорных материалов с показателями: кажущаяся плотность более 2,5 г/см³, открытая пористость 15–30 %, прочность на сжатие более 50 МПа и огнеупорность более 1700 °С. Предложена технология получения изделий на их основе с использованием отечественных исходных материалов (юргинского электрокорунда, плавленного муллита, бокситогорского глинозема и каолина). Изделия из разработанных составов апробированы с положительными результатами в серийном производстве в качестве опорных элементов, используемых при обжиге (до 1700 °С) изделий из различных видов керамики в камерных и туннельных печах.

2. Разработаны составы и технология получения крупногабаритных корундовых изделий сложной формы методом вибролитья из масс на основе электроплавленного корунда, высокоглиноземистого цемента (алюмината кальция) и тонкодисперсного глинозема с показателями: кажущаяся плотность более $3,0 \text{ г/см}^3$, открытая пористость 15–25 %, прочность на изгиб более 40 МПа, прочность на сжатие более 100 МПа, огнеупорность более 1700 °С. Изделия на основе разработанного огнеупорного материала апробированы в серийном производстве в качестве огнеупорной оснастки для обжига различных видов керамики при температурах более 1700 °С с оборачиваемостью более 40 теплосмен.

3. На основе предложенных составов огнеупоров разработаны базовые технологии изготовления изделий различной конфигурации методами полусухого прессования и вибролитья. Технологические процессы получения изделий рекомендованы для внедрения в серийное производство.

Методология и методы исследования. Исходя из цели и задач по получению огнеупорных материалов и изделий на их основе с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям и с длительным сроком службы, сформулирована методология исследования, исходящая из необходимости формирования фрагментарной структуры материала, способствующее замедлению распространения трещин в объеме изделия при многократных теплосменах за счет использования огнеупорного наполнителя в виде крупнозернистого корунда или муллита, скрепленного керамической связкой близкой по фазовому и химическому составам зернам наполнителя.

При этом предусматривалось, что спекание разработанных огнеупорных материалов будет происходить по диффузионному механизму с участием малых количеств расплава, а в качестве технологических приемов формирования изделий с учетом их габаритов и конфигурации могут быть применены методы полусухого прессования и вибролитья тиксотропных огнеупорных смесей с использованием алюминатов кальция (высокоглиноземистого цемента). В соответствии с рабочей гипотезой составлена структурно-методологическая схема исследования.

Для изучения физико-химических процессов, протекающих при получении огнеупоров, структурных и технических показателей были применены современные анали-

тические методы: оптическая и сканирующая растровая микроскопия, термический (ДСК, ТГ), рентгенофазовый, спектральный анализы, лазерная гранулометрия и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Положение о формировании фрагментарной структуры корундовых, муллитокорундовых огнеупорных материалов, обеспечивающей повышенный ресурс работы при термоциклических нагрузках, при использовании в качестве наполнителя – электроплавленного корунда или муллита полифракционного состава, скрепленного синтезируемой в процессе обжига огнеупорной керамической связкой, по фазовому и химическому составам близкой к наполнителю.

2. Положение о влиянии модифицирующих добавок на формирование свойств муллитоглиноземистой керамической связки на основе каолина и технического глинозема.

3. Положение об образовании огнеупорной мелкозернистой керамической связки, состоящей из зерен корунда и β - Al_2O_3 , при обжиге корундового огнеупорного материала с использованием электроплавленного корунда, высокодисперсного технического глинозема и алюминатов кальция.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы основывается на значительном объеме экспериментов с применением современных методов исследования (СЭМ, РФА, РСА, ДСК, ТГ и др.) и подтверждением результатов исследования на практике.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: III, IV Международных специализированных конференциях и выставках КерамСиб «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение», (Новосибирск, 2011, 2012); Международной научно-технической конференции «СТРОЙСИБ» (Новосибирск, 2011–2016), Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации – основа современных технологий», (Новосибирск, 2012, 2014), Международной научно-технической конференции «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (Днепропетровск, 2011), Материалах XIV научно-технической конференции студентов и аспирантов СГУПС «Наука и молодежь XXI века» (Новосибирск, 2015).

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, разработке методологии работы и разработке структурно-методологической схемы исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов экспериментов, обобщении полученных научных фактов и выводов. Экспериментальные результаты, используемые в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Публикации по работе. По материалам диссертации опубликовано 16 работ в сборниках докладов, трудов, материалов и тезисов всероссийских и международных конференций, в том числе 3 статьи в специализированных научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и выводов, списка литературы, насчитывающего 143 наименований, 5 приложений. Работа изложена на 178 страницах, содержит 41 таблицу и 52 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности исследования, определены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе (*Современные представления о физико-химических процессах и технологии получения огнеупорных материалов на основе корунда и муллита*) обобщены литературные данные об основных физико-технических характеристиках огнеупорных материалов на основе корунда и муллита. Рассмотрены кристаллохимические и физико-технические характеристики корунда и муллита, а также основные методы синтеза муллита. На основе анализа работ отечественных и зарубежных ученых рассмотрены зависимости термомеханических свойств огнеупорных материалов от характера структуры материала, зернового и компонентного составов; способов активации спекания и технологии формования огнеупорных изделий различной конфигурации и размеров. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (*Методы исследования. Характеристики исходных материалов. Методология работы*) приведены методы исследования, характеристика исходных материалов, методология работы.

При исследовании характеристик исходных компонентов, продуктов синтеза керамической связки и огнеупорных материалов применялись: рентгенофазовый анализ (ДРОН – 3М), сканирующий электронный микроскоп (РЭМ) JEOLJSM6010la с термической эмиссией, комплексный термический анализ - дифференциально-сканирующий калориметр (ДСК) – STA449F3 Jupiter, рентгенофлуоресцентный анализ - последовательный спектрометр ARL PERFORM'X с мощностью излучения до 4,2 кВт, анализируемой площадью от 0,5 до 35 мм, оптический микроскоп ЛабоМет-И. Определение удельной поверхности порошков производилось на анализаторе типа Quantachrome NOVA 2200 e (США), а их гранулометрический состав – на лазерном анализаторе типа PRO-7000 фирмы «SeishinEnterpriceCo., LTD» (Япония).

Исследования характеристик исходных материалов показали: **Белый электрокорунд** (ТУ 3989-027-00221066-01) производства ОАО «Юргинские абразивы» (г. Юрга, Кемеровская обл.) характеризуется содержанием примесей – менее 1,0 мас.%. Фракционный состав порошка находится в пределах от 0,01 до 3,0 мм. Морфология электрокорунда представлена хорошо закристаллизованными, монолитными зернами преимущественно шестигранной формы. **Глинозем марки ГН** (ГОСТ 30558-98) Бокситогорского глиноземного завода – однофазный продукт с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 99,0 мас.%. Преимущественный размер частиц в виде пластин находится в диапазоне от 5 до 65 мкм. Содержание примесей не более 0,3 мас.%. **Каолин марки КЖФ** (ТУ5729-090-002845-30-00) (Журавлиный лог, Челябинская обл.) представлен минералами каолинитом и галлуазитом с содержанием примесей не более 2,5 мас.%. Порошок каолина высокодисперсный, равномерно распределенный по зерновому составу от 1 до 30 мкм, частицы образуют агрегаты неправильной формы. **Алюминаты кальция** (высокоглиноземистый цемент марок Secar-71 и Secar-80) являются гидравлическим вяжущим с содержанием Al_2O_3 от 68,7 до 82,5 мас.%, фазовый состав представлен основными соединениями $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Суммарное содержание примесей менее 2,0 мас.%. Морфология частиц – агрегаты неправильной формы, сложенные из мелких зерен, остаток на сите 90 мкм менее 5 мас. %.

Описана методология исследования и приведена структурно-методологическая схема, позволяющая представить логику и этапы исследования.

В третьей главе (Разработка муллитокорундовых огнеупорных материалов) представлены результаты исследования по разработке огнеупорных составов на основе муллита и корунда с применением муллитоглиноземистой керамической связки.

Сформулированы физико-химические принципы проектирования составов и предложены модели фрагментарной структуры (рис. 1) муллитокорундовых и корундовых огнеупорных материалов, которые были положены в основу при получении огнеупорных материалов.

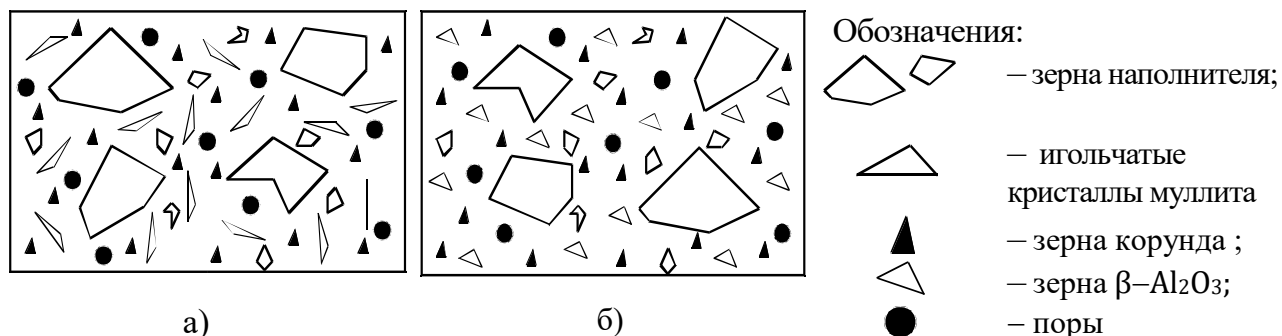


Рисунок 1 - Модели фрагментарной структуры: а) муллитокорундовых, б) корундовых огнеупорных материалов

Выбор предпочтительных соотношений компонентного состава шихты и керамической связки осуществлен на основании анализа диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и кривых плавкости для различных соотношений оксидов (рис. 2.а, б).

Из построенных кривых плавкости следует, что материалы с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 75,0$ мас. % должны иметь высокую устойчивость к высокотемпературным деформациям, поскольку появление жидкой фазы до температуры 1850°C не должно иметь места (при условии исключения наличия легкоплавких примесей).

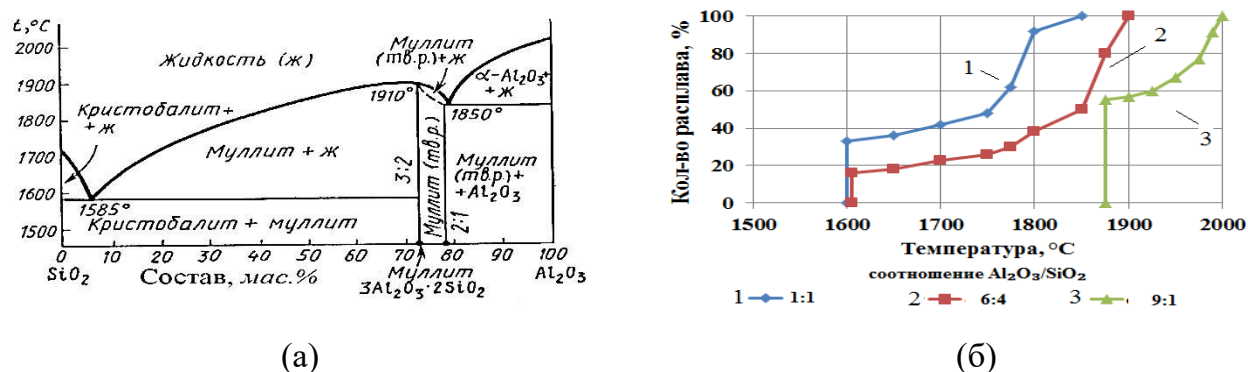


Рисунок 2 – Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (по Торопову-Галахову (а) и кривые плавкости для различных соотношений $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ (б))

Исследование физико-химические процессы, протекающие при нагреве глинозема и каолина при образовании керамической связки, приведены на рис. 3, 4.

Согласно кривым ДСК и ТГ (рис. 3) характерным является наличие двух эндозффектов при температурах $\sim 100\text{--}200$; $516,8^\circ\text{C}$, которые связаны с удалением адсорбированной влаги порошком ($\sim 100\text{--}200^\circ\text{C}$), началом разложения каолинита ($516,8^\circ\text{C}$). Экзоэффект при температуре $\sim 994^\circ\text{C}$ характерен для каолинита и обусловлен образованием из метакеолина алюмокремниевой шпинели, из которой при повышении температуры образуется муллит.

Результаты рентгенофазового анализа смеси каолина с глиноземом после термообработки при 1650°C (рис. 4. а, б) свидетельствуют, что образование муллита зависит от дисперсности глинозема. В случае использования в

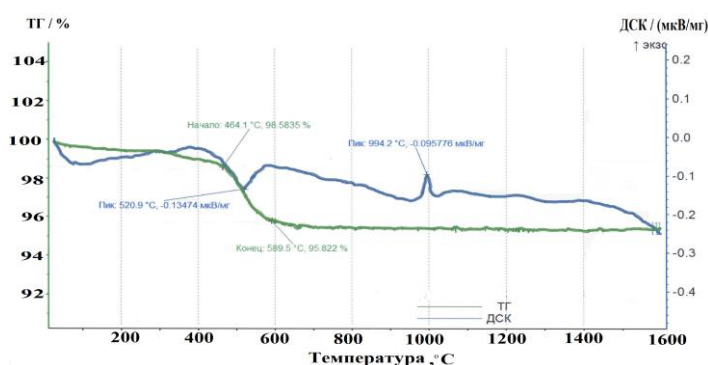


Рисунок 3 – Термограмма шихты глинозема и каолина в соотношении 1,7:1 по массе.

смеси исходного глинозема фиксируется трехфазный продукт, с наличием остаточного оксида кремния в виде кристоболита (рис. 4.а). Использование измельченного до среднего размера частиц 2–4 мкм глинозема, активирует процессы муллитобразования и получаемый после термообработки продукт представлен только муллитом и корундом (рис. 4. б).

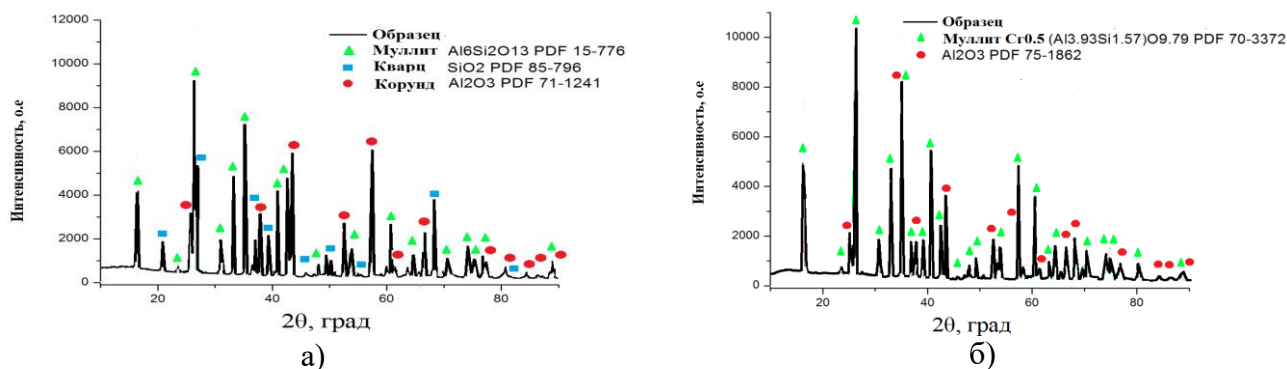


Рисунок 4 – Рентгенограмма смеси каолина с глиноземом после термообработки при температуре 1650°C : а) исходный глинозем $d_{cp} = 30\text{ мкм}$; б) тонкоизмельченный глинозем $d_{cp} = 2\text{--}4\text{ мкм}$

Для экспериментальных муллитокорундовых составов на основе муллитового наполнителя (табл. 1) в работе использовался плавленный муллит с фракциями: крупная 2,0–5,0 мм; средняя 0,45–2,0 мм; мелкая $< 0,45\text{ мм}$. Обжиг образцов осуществлен в туннельной печи при максимальной температуре 1650°C , выдержка 1,5 часа.

Таблица 1 – Составы муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

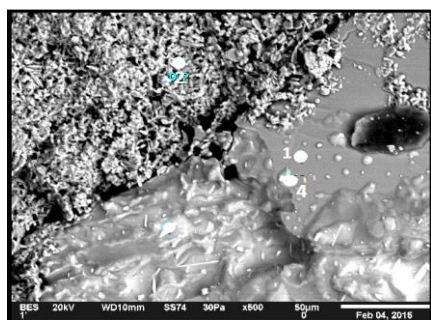
№ состава	Состав шихты, мас. %				Соотношение наполнитель : связка, мас. %	
	Муллит	Глинозем	Каолин	MgO сверх 100 %,	Наполнитель	Связка
1	30	44,7	25,3	1	30	70
2	50	25,0	25,0	-	50	50
3	50	32,0	18,0	-	50	50
4	50	32,0	18,0	1	50	50
5	70	19,1	10,8	1	70	30
6	50	32,0	18,0	2	50	50

Согласно полученным данным (табл. 2) наибольшей плотностью обладали образцы состава 1 с наименьшим содержанием (30 мас.%) наполнителя. При соотношении наполнитель : керамическая связка равном 1: 1 составы 2, 3, 4, 6 оказались малоусадочными при пористости ~ 21 %. Повышение содержания наполнителя в шихте до 70 мас.% (состав 5) затрудняет спекание образцов. Огнеупорность образцов всех составов выше 1700 °С.

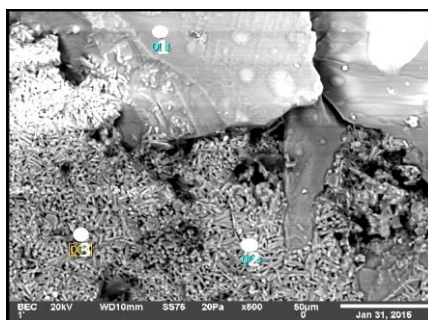
Таблица 2 – Свойства муллитокорундовых образцов после обжига при температуре 1650 °С

№ состава	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопо- глощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %	Прочность на сжатие, МПа	Огнеупор- ность, °С
1	2,88	4,3	12,5	6,6	133	> 1700 °С
2	2,58	8,4	21,4	1,4	69	
3	2,61	8,3	21,7	2,5	55	
4	2,64	7,8	20,7	2,6	77	
5	2,49	9,9	24,7	2,0	25	
6	2,67	7,3	19,6	2,4	92	

Анализ микроструктуры муллитокорундовых образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 5) и элементного состава различных ее участков показывает, что зерна наполнителя неправильной формы скреплены керамической связкой, состоящей из игольчатых кристаллов муллита (~ 10 мкм) и мелких зерен корунда (2–3 мкм), образуя фрагментарную структуру материала с наличием межкристаллической пористости.



а) x500



б) x500

а) Состав 2. Точки: 1 – зерно наполнителя, 2 – зерна керамической связки, 3, 4 – точки с наличием локального расплава;
б) Состав 4. Точки: 1 – зерно наполнителя – муллит, 2, 3 – зерна керамической связки

Рисунок 5 – Микрофотографии муллитокорундовых образцов на основе муллитового наполнителя

Для образцов состава 2 фиксируются участки расплава на поверхности наполнителя, что связано с большим содержанием каолина по сравнению с другими составами связки.

Экспериментальные составы **муллитокорундовых огнеупорных материалов на основе корундового наполнителя** синтезированы из электроплавленного корунда Юргинского абразивного завода с фракциями < 0,5 и 3,0–0,5 мм (табл. 3). Обжиг образцов проведен при максимальной температуре 1650 °С.

Таблица 3 – Составы муллитокорундовых огнеупорных материалов на основе корундового наполнителя

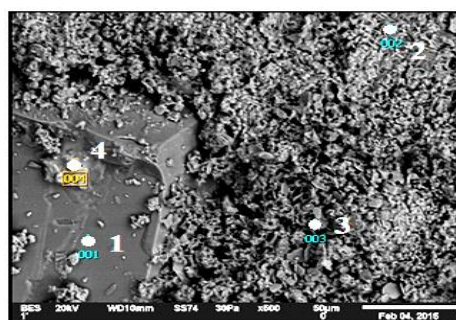
№ состава	Исходные компоненты, мас.%					
	Электрокорунд фракции		Глинозем марки ГН	Каолин марки КЖФ	Добавка сверх 100 мас.%	
	< 0,5 мм	0,5–3,0 мм			MgO	TiO ₂
1	25	-	47,9	27,1	-	-
2	-	25	47,9	27,1	2	-
3	25	-	47,9	27,1	-	-
4	25	-	47,9	27,1	2	-
5	-	25	47,9	27,1	-	-
6	-	25	47,9	27,1	-	1,5

Согласно данным табл. 4 применение различных фракцией электрокорунда в составе масс мало сказывалось на процессы ее уплотнения. В то же время введение добавок MgO и TiO₂ заметно влияет на спекание, повышая плотность образцов. Вводимые добавки прежде всего взаимодействуют с компонентами керамической связки, придавая ей активность при спекании и повышая прочность материала, как за счет более интенсивного синтеза и спекания самой связки, так и за счет образования более прочных связей зерно–связка и зерно–связка–зерно.

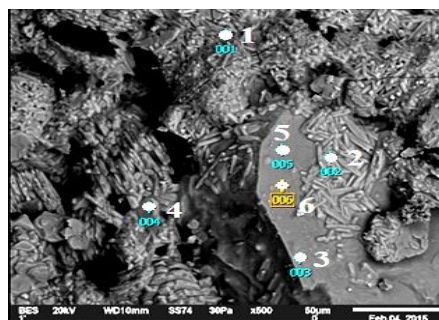
Таблица 4 – Свойства муллитокорундовых образцов после обжига при температуре 1650 °С

№ состава	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %		Прочность при сжатии, МПа	Огнеупорность, °С
				по d	по h		
1	2,37	13,0	31,1	0,0	0,6	254	Более 1700
2	2,85	5,1	14,6	5,5	7,9	328	
3	2,32	14,3	33,3	-0,3	0,2	139	
4	2,90	4,4	13,9	6,9	9,9	326	
5	2,35	13,5	30,7	0,2	0,3	230	
6	2,60	9,2	23,8	2,1	3,2	301	

Микроструктура муллитокорундовых образцов (рис. 6) представлена зернами электроплавленного корунда, скрепленных керамической связкой.



а) x500



б) x500

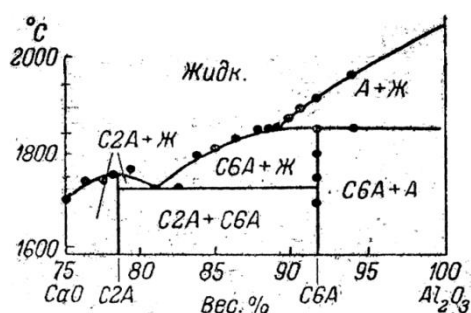
а) Состав 5. Точки: 1, 4 – зерно корунда, 2, 3 – зерна керамической связки;
б) Состав 6. Точки: 1, 2, 4, – зерна керамической связки, 3, 5, 6 – зерна наполнителя

Рисунок 6 – Микрофотографии муллитокорундовых образцов на основе корундового наполнителя

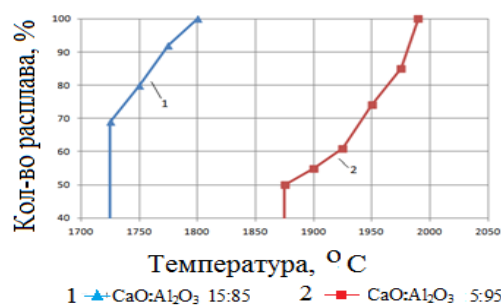
Керамическая связка в образцах без добавок имеет мелкозернистое строение, а в модифицированных образцах кристаллы муллита четко проявляют игольчатую форму.

В четвертой главе (*Разработка составов и технологии изготовления огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья с использованием высокоглиноземистого цемента*) представлены результаты исследования по получению корундовых составов для огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья, в которых в качестве вяжущего использовался алюминаты кальция (высокоглиноземистый цемент – ВГЦ).

Согласно диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и построенным кривым плавкости (рис. 7. а, б), а также с учетом условий эксплуатации огнеупорных изделий при высокотемпературных статических нагрузках на сжатие и изгиб, предпочтительным соотношением является диапазон составов с содержанием Al_2O_3 более 92 мас. %.



(а)



(б)

Рисунок 7 – Богатый глиноземом участок системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Филоненко) (а) и кривые плавкости для составов с соотношением $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 15 : 85 и 5 : 95 (б)

При синтезе керамической связки и перевода соединений $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (алюминатов кальция, входящих в состав высокоглиноземистого цемента марки Secar-80) в более высокотемпературное соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) применялся измельченный ($d_{\text{ср}} = 2-4$ мкм) глинозем марки ГН.

Термограмма смеси из ВГЦ марки Secar-80 и измельченного глинозема марки ГН (рис. 8), при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ как 95 : 5 мас.% свидетельствует: в процессе нагрева до 1600 °C в смеси проявляются пять эндозффектов с максимумами при температурах: 93,3; 270, 290; 430 и 746,8 °C. Наблюдаемые эффекты связаны с удалением адсорбированной воды и процессами дегидратации образовавшихся гидратов алюминатов кальция на стадии затворения смеси.

Рентгенофазовый анализ синтезированной связки (рис. 9) показывает, что полученный продукт двухфазный. Основной фазой связки является соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), дополнительной – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

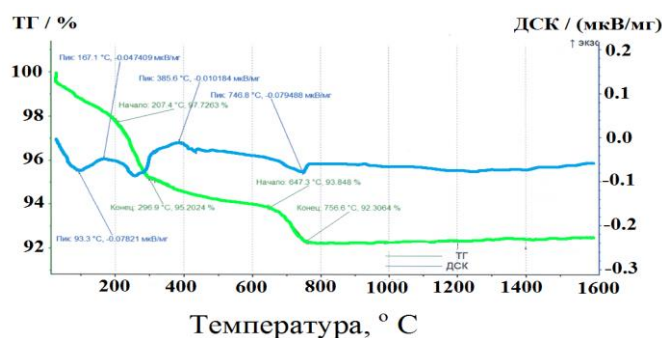


Рисунок 8 – Термограмма смеси ВГЦ Sesar-80 и глинозема марки ГН

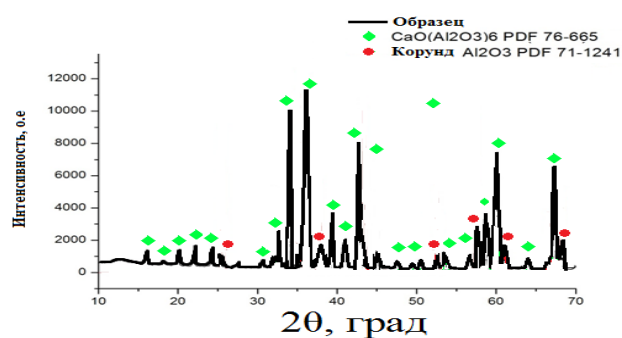


Рисунок 9 – Рентгенограмма смеси ВГЦ и глинозема после термообработки при 1650 °C

Экспериментальные корундовые составы (табл. 5) изготовлены на основе электрокорунда с фракциями 3,0–0,5 и 0,5–0,0 мм при соотношении 1 : 0,8, ВГЦ марок Sesar-71 или Sesar-80, измельченного глинозема марки ГН или порошка муллитокорундового состава («МК»).

Таблица 5 – Составы корундовых огнеупорных материалов

Компоненты	Номер состава.			
	4	5	9	10
	Содержание компонентов, мас. %			
Электрокорунд	80	80	80	80
«МК*»:глинозем, 1:2	13	-	13	
100% глинозем	-	13		13
ВГЦ	7	7	7	7
Вода	7	7	7	7

*«МК» – порошок муллитокорундового состава.

Примечание. Составы 4, 5 на основе ВГЦ марки Sesar-71; составы 9, 10 на основе ВГЦ марки Sesar-80

Свойства обожженных при температуре 1650 °C огнеупорных образцов показывают (табл. 6), что они обладают кажущейся плотностью более 3,0 г/см³, водопоглощением 5,9–7,8 % при пористости от 18,2 до 21,3 %. Усадка не превышает 1,0 %. Пределы прочности образцов при сжатии и изгибе превышают 100 и 30 МПа соответственно.

Таблица 6 – Свойства корундовых огнеупорных образцов, обожженных при температуре 1650 °C

№ состава	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Предел прочности при		Усадка, %	Огнеупорность, °C
				изгибе, МПа	сжатии, МПа		
4	3,05	5,9	18,5	37	100	0,8	> 1700
5	3,06	5,9	18,5	42	110	0,7	
9	3,10	6,0	21,3	36	112	0,7	
10	3,15	5,9	18,2	44	107	0,6	
К*	2,93	7,8	19,6	13	73	-	

*К– контрольный образец импортного огнеупора.

Исследования структуры образцов состава 10 с помощью СЭМ (рис. 10) подтверждают ее фрагментарный тип. Кристаллы корунда скреплены мелкозернистой (преимущественно 1–5 мкм) керамической связкой с наличием межкристаллической пористости материала.

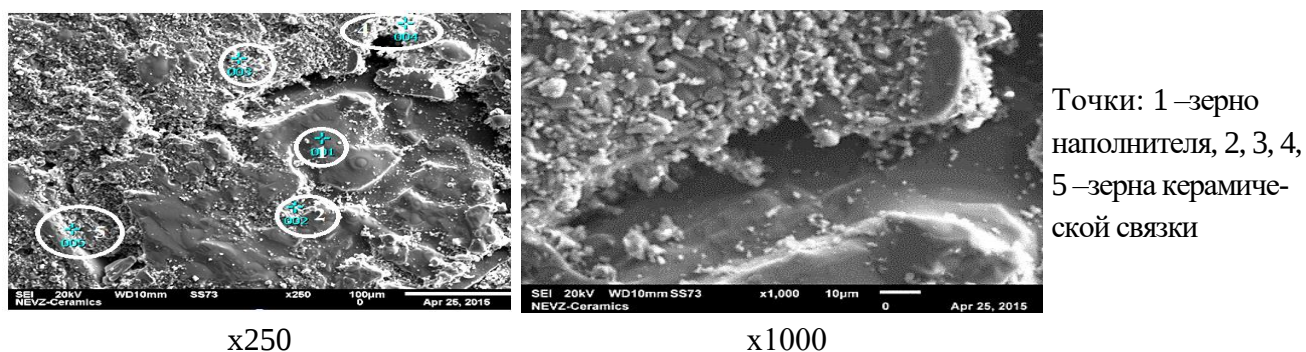


Рисунок 10 – Микрофотографии корундового образца состава 10

Анализ элементного состава различных участков структуры устанавливает, что плотноупакованный каркас материала представлен корундом (точка 1), а керамическая связка (точки 2–5) составлена из мелких зерен Al_2O_3 и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ как основной фазы керамической связки.

Исследование стойкости к высокотемпературным деформациям корундовых образцов по методике, приближенной к условиям эксплуатации, показало, что образцы с меньшим соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ (ВГЦ марки Secar-71), а также с добавкой порошка муллитокорундового состава (образцы 4, 5, 9) имеют пониженную термомеханическую стойкость. Образцы состава 10 имеют высокую термомеханическую стойкость, не уступающую стойкости импортного образца.

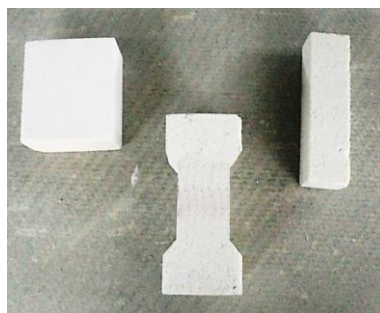
Образцы состава 10 испытывались в аккредитованной лаборатории огнеупоров Тагильского огнеупорного завода по ГОСТ 4070-2000, при этом не было зафиксировано деформации образцов при максимальной температуре 1700 °С.

В пятой главе (*Разработка технологии изготовления огнеупорной оснастки для обжига алюмооксидной керамики*) изложена базовая технология получения огнеупорной оснастки для обжига (температура ≥ 1650 °С) алюмооксидной керамики, с установлением технологических режимов изготовления огнеупорной оснастки различной конфигурации применительно к технологическому оборудованию серийного производства.

Номенклатура изделий огнеупорной оснастки включает как изделия простой формы в виде плиты, призмы, так и сложной в виде объемно-полых капсул, фигурных стоек (рис. 11). Размеры изделий составляют по ширине от 40 до 330 мм, по длине – от 80 до 320 мм и по высоте – от 30 до 120 мм.



а)



б)

Рисунок 11 – Огнеупорные изделия, используемых при производстве технической керамики:

а) - капсулы, б) - стойки,

С учетом вида изделия, термомеханической нагрузки при эксплуатации для практической реализации рекомендованы составы шихт огнеупоров (табл. 7), технологические схемы и режимы изготовления необходимой продукции. Разработанные составы материалов и изделия на их основе соответствуют внутренним техническим требованиям предприятия (РАСЛ.75.080.001) к огнеупорной оснастке (табл. 8).

Таблица 7 – Составы шихт огнеупоров, рекомендуемые для применения в производстве высокотемпературной технической керамики

Вид огнеупорного изделия	Способ формования	Содержание компонента, мас.%				
		Электрокорунд фракций, мм		Глинозем	Каолин	ВГЦ
		< 0,5	3–0,5			
Стойки	Прессование	15	45	25,2	14,8	-
Капсулы, Плиты	Вибролитье	35	45	13	-	7

Таблица 8 – Технические параметры огнеупорной оснастки

Тип изделия, вид огнеупора	Наименование параметра	Регламентируемый показатель	Достигнутый показатель
Стойки	Огнеупорность, °С	≥ 1650	≥ 1700
	Плотность, г/см ³	Не менее 2,7	≥ 2,8
	Пористость, %	15–25	18–23
	Мех. прочность на сжатие, МПа	≥ 50	≥ 70
Капсель, плита	Температура начала деформации под нагрузкой, °С	≥ 1650	≥ 1700
	Плотность, г/см ³	Не менее 2,7	≥ 2,9
	Пористость, %	15–25	18–25
	Мех. прочность на изгиб, МПа	≥ 10	≥ 30

Достигнутые технико-экономические показатели при производстве огнеупорной оснастки в серийном производстве свидетельствуют: выход годных изделий превышает 90 %, оборачиваемость составляет для стоек – 150, плит – 60, капсул – 40 циклов теплосмен.

ВЫВОДЫ

1. Сырьевые материалы отечественного производства, а именно: бокситогорский глинозем марки ГН, электрокорунд белый (г. Юрга), каолин марки КЖФ отвечают требованиям, необходимым для производства высокотемпературной термостойкой керамической оснастки муллито-корундового состава, с точки зрения сформированности фазового состава и минимального содержания примесей. Характеристики отечественных высокоглиноземистых цементов ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 70$ мас. %) не удовлетворяют требованиям по содержанию легкоплавких примесей и выпускаются в ограниченном объеме.

2. При синтезе муллитокорундовой огнеупорной керамической связки с содержанием Al_2O_3 от 72 до 80 мас.% из смеси каолина и тонкомолотого глинозема муллитообразование наблюдается в широком температурном интервале (1100–1650 °С), при этом формируется тонкоигльчатый муллит с размером игл 10–15 мкм и соотношением длины к диаметру 8:1. Введение модифицирующих добавок MgO и TiO_2 приводит к уплотнению керамической связки по сравнению с немодифицированными составами, при этом наблюдаются рост кристаллов муллита до 15–20 мкм и уменьшение отношения длины к диаметру до 5:1. При избытке Al_2O_3 по сравнению со стехиометрией в муллите (72 мас.%) наблюдаются отдельные хорошо окристаллизованные зерна корунда гексагональной пластинчатой формы размерами 5–10 мкм.

3. Формирование корундовой (высокоглиноземистой) огнеупорной связки из смеси тонкодисперсного глинозема и высокоглиноземистого цемента (2:1) сопровождается ступенчатым разложением гидратированных алюминатов кальция и образованием из низкокальциевых алюминатов после взаимодействия с глиноземом гексаалюмината кальция ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Конечный фазовый состав связки представлен высокоогнеупорным гексаалюминатом кальция пластинчатой формы и тонкозернистым корундом гексагональной формы, что определяет стойкость к высокотемпературным деформациям.

4. Использование электроплавленного муллита с соотношением фракций 0,45–2,00 мм : 2–5 мм равным 1 : 3 и керамической связки муллитокорундового состава на основе глинозема марки ГН ($d_{\text{cp}} = 2\text{--}4$ мкм) и каолина марки КЖФ (месторождение «Журавлиный лог») обеспечивает получение **муллитокорундовых** огнеупорных материалов **на основе муллитового наполнителя** с открытой пористостью 12–21%, прочностью на сжатие 50–130 МПа и огнеупорностью более 1700 °С. Микроструктура огнеупорного материала представляет собой муллитовый каркас с равномерно распределенной керамической связкой, представленной игльчатым муллитом и тонкозернистым корундом.

5. **Муллитокорундовые** огнеупорные материалы на основе корундового наполнителя с прочностью на сжатие 200–300 МПа и огнеупорностью более 1700 °С получены на основе отечественного сырья: юргинского электрокорунда с размером зерен от 0,01 до 3,0 мм, бокситогорского глинозема марки ГН и каолина марки КЖФ (месторождение «Журавлиный лог»). Микроструктура фрагментарного типа муллитокорундовых огнеупоров представляет собой каркас из зерен электрокорунда, скрепленный керамической связкой, представленной игольчатым муллитом и тонкозернистым корундом.

6. **Корундовые** огнеупорные материалы с прочностью на изгиб 36–44 МПа, температурой начала деформации под нагрузкой более 1700 °С получены с использованием электрокорунда с фракциями (0,5–0,0 мм) и (3,0–0,5 мм), тонкоизмельченного ($d_{ср} < 4$ мкм) глинозема и высокоглиноземистого цемента с содержанием $Al_2O_3 \geq 80$ мас.% при соотношении компонентов: 8 : 1,3 : 0,7. Высокая стойкость огнеупорного материала к деформациям при повышенной температуре обеспечивается свойствами керамической связки, состоящей из кристаллов $\beta-Al_2O_3$ и Al_2O_3 , а фрагментарная структура материала, обеспечивает повышенный ресурс работы при термоциклических нагрузках.

7. Рациональной технологией формования огнеупорных крупногабаритных изделий сложной конфигурации (капселя, плиты и др.) является способ вибролитья тиксотропной корундовой смеси с добавкой высокоглиноземистого цемента, исключающей применение дорогостоящего оборудования (прессов с большим усилием и массивных сложной конструкции пресс-форм), для формования изделий простой формы и небольших размеров (стойки) применима технология полусухого прессования.

8. Широкая опытно-промышленная апробация разработанных составов огнеупорных материалов и технологий получения изделий на их основе в серийном производстве подтверждает достоверность полученных результатов и технико-экономическую эффективность выполненного исследования.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК

1. **Тюлькин, Д. С.** Структурно-фазовые характеристики импортного огнеупора и муллитокорундовые составы с использованием его боя / П.М. Плетнёв, Д.С. Тюлькин, В.А. Богданов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1–2. – С. 20–25.

2. **Тюлькин, Д. С.** Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / П.М. Плетнев, Д.С. Тюлькин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 3. – С. 10–14.

3. Тюлькин, Д. С. Изготовление огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья / П.М. Плетнёв, Д.С. Тюлькин, В.А. Богданов // Новые огнеупоры. – 2013. – № 10. – С. 29–37.

Другие публикации

4. Тюлькин, Д. С. Корундомуллитовые огнеупоры для синтеза и обжига технической керамики / П. М Плетнев, Д. С Тюлькин, В. А Богданов // Сборник научных трудов Международной конференции «СТРОЙСИБ 2012»: Новые технологии в материаловедение. Новосибирск, 2012. – С. 45–54.

5. Тюлькин, Д. С. Сравнительный метод испытания огнеупоров на деформационные явления при высоких температурах / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнёв // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции: Качество и инновации – основа современных технологий. – Новосибирск, 2012. – С. 144–151.

6. Тюлькин, Д. С. Применение высокоглиноземистых огнеупорных бетонов для изготовления огнеупорной оснастки для обжига технической алюмооксидной керамики / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев, В. А. Богданов // Сборник материалов Международной научно-технической конференции: Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве. – Новосибирск, 2013 – С. 281–284.

7. Тюлькин, Д. С. Огнеупоры для производства технической керамики / П.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов, Д.С. Тюлькин // Вестник СГУПС. – 2014. – № 30. – С. 111–119.

8. Тюлькин, Д.С. Корундовые огнеупоры с использованием высокоглиноземистого цемента / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев // Сборник научных трудов: Физико-химические аспекты получения материалов из природного и техногенного сырья. – Новосибирск: изд-во. СГУПС, 2014. – С. 58–63.

9. Тюлькин, Д. С. Характеристики отечественного сырья для производства термостойких высокотемпературных корундомуллитовых огнеупоров / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев // Сборник научных трудов Международной конференции «СТРОЙСИБ 2016»: Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в материаловедении. – Новосибирск, 2016. – С. 204–209.

10. Тюлькин, Д.С. Физико-химические принципы получения огнеупоров для производства технической керамики / П.М. Плетнев, Д.С. Тюлькин // Вестник СГУПС. – 2016. – № 1 – С. 21–27.

ТЮЛЬКИН ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА И МУЛЛИТА С ПОВЫШЕННОЙ
СТОЙКОСТЬЮ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ДЕФОРМАЦИЯМ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 29.06.2016 г.

1,0 печ. Л. Тираж 100 экз. Заказ 3060

Издательство ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет
путей сообщения»

630049, Новосибирск, ул. Дуси Ковальчук, 191.

Тел. (383) 328-03-81. e-mail:bvu@mail.ru