

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет
путей сообщения»
Общество с ограниченной ответственностью «Керамик Инжиниринг»

На правах рукописи

Тюлькин Дмитрий Сергеевич

**Разработка составов и технологии получения огнеупорных материалов
на основе корунда и муллита с повышенной стойкостью к
высокотемпературным деформациям**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Плетнев Петр Михайлович

Новосибирск – 2016

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Современные представления о физико-химических процессах и технологии получения огнеупорных материалов на основе корунда и муллита	14
1.1 Назначение и тенденции развития огнеупорных материалов и изделий..	14
1.2 Классификация и характеристики огнеупорных материалов на основе корунда и муллита.....	16
1.3 Кристаллохимические и физико-технические характеристики корунда и муллита.....	21
1.3.1 Кристаллохимические и физико-технические свойства корунда.....	21
1.3.2 Структурные и технические характеристики муллита. Особенности синтеза муллита	24
1.4 Влияние структурных особенностей огнеупорных материалов на их термомеханические свойства	30
1.5 Влияние зернового и компонентного состава шихты на термомеханические свойства огнеупорных материалов.....	33
1.6 Способы активирования процессов спекания огнеупорных материалов .	39
1.7 Технология формования огнеупорных изделий различной конфигурации и размеров	42
1.8. Заключение, постановка цели и задач исследования	46
Глава 2. Методы исследования. Характеристики исходных материалов. Методология работы.....	49

2.1. Методы исследования и измерения свойств огнеупорных материалов ...	49
2.1.1 Физико-химические методы исследования.....	49
2.1.2 Методики определения физико-механических свойств	52
2.2 Характеристики исходных материалов	57
2.2.1 Зерновой и химический составы электрокорунда Юргинского абразивного завода.....	57
2.2.2 Характеристики бокситогорского глинозема марки ГН.....	58
2.2.3 Характеристики обогащенного каолина месторождения «Журавлиный лог» (Челябинская область).....	60
2.2.4 Характеристики глиноземистых цементов	63
2.2.5 Характеристики высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) марок Secar-71 и Secar-80 (Франция)	66
2.3 Методология работы.....	70
Глава 3. Разработка муллитокорундовых огнеупорных материалов.....	72
3.1 Физико-химические принципы получения огнеупорной оснастки при производстве технической керамики	72
3.2 Модели и роль фрагментарной структуры по приданию огнеупорному материалу необходимых эксплуатационных свойств	78
3.3 Выбор предпочтительных соотношений компонентов муллитокорундовых огнеупорных материалов	84
3.4 Фазовый состав, структура и технические характеристики импортный огнеупорной оснастки.....	87
3.5 Физико-химические процессы, протекающие при синтезе муллитокорундовой керамической связки	93

3.6 Разработка муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя	103
3.7 Разработка муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя	111
Выводы по главе 3.....	116
Глава 4. Разработка составов и технологии изготовления огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья с использованием высокоглиноземистого цемента	118
4.1 Преимущества и особенности технологии получения огнеупоров методом вибролитья	118
4.2 Выбор предпочтительных соотношений компонентов корундовых огнеупорных материалов с использованием ВГЦ.....	121
4.3 Физико-химические процессы, протекающие при синтезе керамической связки с применением алюминатов кальция	124
4.4 Технологические особенности получения корундовых огнеупорных материалов	130
4.4.1 Микроструктура и свойства спеченных огнеупорных материалов	135
4.4.2 Стойкость разработанных огнеупоров к высокотемпературным деформациям под нагрузкой.....	139
Выводы по главе 4.....	142
Глава 5. Разработка технологии изготовления огнеупорной оснастки для обжига алюмооксидной керамики.....	144
5.1 Номенклатура огнеупорной оснастки для обжига керамических изделий	144

5.2 Характеристика сырья, полупродуктов	148
5.3 Технологические схемы изготовления огнеупорных изделий	150
5.4 Технологические режимы при изготовлении огнеупорной оснастки	153
Выводы по главе 5.....	157
Заключение	158
Основные выводы	161
Список литературы	164
Приложение 1. Акт о апробировании результатов исследований	179
Приложение 2. Акт о внедрении в серийное производство составов и технологии получения огнеупорной оснастки для производства технической керамики.....	181
Приложение 3. Протокол испытаний огнеупорных образцов на огнеупорность и температуру начала деформации под нагрузкой.....	183
Приложение 4. Протокол испытания механической прочности на сжатие огнеупорных муллитокорундовых образцов на основе корундового и муллитового наполнителя	184
Приложение 5. Протокол испытания механической прочности на сжатие корундовых огнеупорных образцов	186

Введение

Актуальность работы. Среди всего спектра огнеупорных материалов широкое применение находят корундовые и муллитокорундовые 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 является важной и актуальной.

Разработанность 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 07.09.2010 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 муллитокорундовой 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 °C), при этом формируется тонкоигольчатый 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 °C 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 °C.

5. Установлено, что использование фракционированного электрокорунда, тонкоизмельченного ($d_{\text{ср}} = 2\text{--}4$ мкм) глинозема и высокоглиноземистого цемента с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 80$ 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 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 , а фрагментарная структура материала обеспечивает повышенный ресурс работы при термоциклических нагрузках.

Теоретическая значимость работы

Развиты 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 β -глинозема.

Практическая значимость

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

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 в рамках международной выставки «СТРОЙСИБ» (Новосибирск, 2011-2016), Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации – основа современных технологий», (Новосибирск, 2012, 2014), Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов» (Новосибирск, 2013), Международной научно-технической конференции «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (Днепропетровск, 2011), Международной научной конференции, посвященной 20-летию холдинга «СИБНИИСТРОЙ» (Новосибирск, 2014), конференция студентов и аспирантов СГУПС (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.

Глава 1. Современные представления о физико-химических процессах и технологии получения огнеупорных материалов на основе корунда и муллита

1.1 Назначение и тенденции развития огнеупорных материалов и изделий

В классической литературе по огнеупорной керамике и нормативным документам огнеупорами называют материалы, способные выдерживать воздействие высоких температур без разрушения. Области применения огнеупоров связаны с печами, различными тепловыми агрегатами в основном в металлургии и стекловаренной промышленности. Этому классу керамических материалов посвящено много фундаментальных научных работ [1–19] известных российских ученых Кайнарского И. С., Будникова П. П., Стрелов К. К., Карклита А. К., Кащеева И. Д., Попильского Р. Я., Суворова С. А., Орданьяна С. С., Вакаловой Т. В. и др.

Важной функцией огнеупорных материалов является их сопротивление не только температуре, но и разрушающему воздействию различных агрессивных материалов, в основном шлаков и расплавов [1–3, 20, 21]. Механизмы этих негативных воздействий могут быть как химической природы, связанной с растворением и образованием эвтектик, так и физической, связанной с деформирующими нагрузками и абразивным износом.

Исследованиям Будникова П. П., Бережного А. С. и др. [7] установлена статистическая зависимость температуры плавления (огнеупорности) от количества элементов в огнеупорном соединении. Максимальное число элементов в соединении с температурой плавления $> 1580\text{ }^{\circ}\text{C}$ лежит в пределах $1 < n < 4$. Если учесть распространенность элементов в земной коре, то выстраивается по убыванию следующий ряд: О – 49,13; Si – 26,0; Al – 7,45; Fe – 4,20; Ca – 3,24; Na – 2,40; К – 2,35; Mg – 2,35 мас.% и т.д. [6]. На основании этого можно заключить, что наиболее доступными

огнеупорными компонентами являются оксиды кремния, алюминия, магния, кальция, а также комбинация этих соединений. При удовлетворении эксплуатационных требований их использование наиболее целесообразно.

Тенденции и перспективы развития огнеупорной промышленности определяются основными потребителями огнеупоров, которыми являются предприятия по производству стали в металлургической отрасли и цемента в строительной отрасли [22, 23]. Потребление и выпуск огнеупорной продукции в мировой экономике, в отличие от России, в количественном выражении снижается (на 1–2 % в год), а в денежном растет [24–27]. Это объясняется тем, что для российских предприятий характерно менее эффективное потребление огнеупорной продукции по сравнению с зарубежными странами (8–14 кг/т стали в развитых странах, около 40 кг/т стали в России) [28, 29].

На фоне активной экспансии производителей огнеупорной продукции и сырья из Китая одним из основных путей развития огнеупорной промышленности в России, считают авторы [30–32], должно стать использование высококачественного сырья, разработка и внедрение новых составов и технологий, направленных как на повышение качества выпускаемой продукции, так и на снижение трудоемкости ее производства. Это позволит сократить отставание в эффективности использования огнеупорных материалов в России и повысить конкурентоспособность отечественной огнеупорной продукции.

Несмотря на сложный период 90-х годов прошлого столетия следует отметить, что наука и практика об огнеупорных материалах в России продолжала развитие в различных направлениях. Уральской научной школой Стрелова К. К., Кашеева И. Д. сформировано научное направление по созданию углеродосодержащих огнеупоров, которые обладают уникальным комплексом свойств – высокими значениями по огнеупорности, теплопроводности, электропроводности, химической стойкости к действию расплавов различных металлов, низким КТЛР и др. [33–35].

Важные исследования в области оксидных и бескислородных высокотемпературных материалов выполняются в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (профессора Суворов С. А., Орданьян С. С., Пантелеев И. Б., Шевчук А. П. и др.) [36–48]. Проводимые исследования включают в качестве объектов различные виды огнеупоров, в том числе карбонированные корундовые, на основе титаната алюминия и минералов силлиманита, термостойкие сиалоновые, высокоглиноземистые бетонные и шлакообразующие смеси, карбидкремниевые на основе тройных систем, включающих карбиды, бориды бора, вольфрама, титана, лантана и др. Авторами получены важные сведения о процессах синтеза и формировании структуры материалов, придающих им необходимый уровень эксплуатационных свойств.

Новому научному направлению в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе вяжущих материалов, в роли которых могут быть использованы высокоглиноземистые цементы и высококонденсированные керамические вяжущие суспензии – ВКВС композиционного состава, посвящены основополагающие работы [18, 49] профессора Пивинского Ю. Е. и его сотрудников. При этом обстоятельно изучены характеристики исходных компонентов, физико-химические процессы формирования и спекания, структурные особенности различных огнеупорных материалов, в том числе и муллитосодержащих [50–54].

1.2 Классификация и характеристики огнеупорных материалов на основе корунда и муллита

Конкретная задача по использованию того или иного материала учитывает особенности области применения и определяет большое количество разновидностей огнеупоров, которые могут быть классифицированы по разным отличительным признакам.

Огнеупоры классифицируют по общим, специальным и дополнительным признакам [55, 56].

К общим признакам относят: химико-минеральный состав (массовую долю определяющего химического компонента), огнеупорность, пористость, область применения. К специальным признакам огнеупорных изделий относят: способ термической обработки, тип связки, способ формования.

В зависимости от химико-минерального состава огнеупоры подразделяют на типы и группы в соответствии с ГОСТ 28874-2004, ГОСТ Р 54312-2011 и международными стандартами DIN EN 12475-98, DIN EN 1402-1-2004 (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Типы и группы огнеупоров (ГОСТ 28874-2004, DIN EN 12475-98-01, DIN EN 12475-98-03)

№	Тип огнеупоров	Группа огнеупоров
1	Кремнеземистые	Из кварцевого (кремнеземистого) стекла, динасовые, кварцевые
2	Алюмосиликатные	Полукислые, шамотные, муллитокремнеземистые, муллитовые, муллитокорундовые, из глиноземокремнеземистого стекла
3	Глиноземистые	Корундовые, корундовые с добавками
4	Высокомагнезиальные	Периклазовые
5	Магнезиально-силикатные	Периклазофорстеритовые, форстеритовые, форстеритохромитовые
6	Магнезиально-шпинелидные	Периклазохромитовые, хромито-периклазовые, хромитовые, периклазошпинелидные, периклазошпинельные, шпинельные
7	Магнезиально-известковые	Периклазоизвестковые, периклазоизвестковые стабилизированные, известковопериклазовые
8	Глиноземо-известковые	Алюминаткальциевые
9	Известковые	Известковые
10	Хромистые	Корундохромоксидные, хромоксидкорундовые, хромоксидные
11	Цирконистые	Оксидциркониевые, бадделеитокорундовые, цирконовые, корундооксидцирконийсиликатные, корундоромоксидцирконийсиликатные, периклазооксидцирконийсиликатные
12	Углеродистые	Графитированные, угольные
13	Оксидоуглеродистые	Кремнеземоуглеродистые, шамотноуглеродистые, алюмоуглеродистые, корундокарбидкремнийуглеродистые, периклазоуглеродистые, шпинельнопериклазоуглеродистые, периклазошпинельноуглеродистые, алюмопериклазоуглеродистые, периклазоизвестковоуглеродистые, известковоуглеродистые
14	Карбидкремниевые	Карбидкремниевые, карбидкремнийсодержащие
15	Оксидные	Оксидные, кислородсодержащие
16	Бескислородные	Бескислородные

Значительную долю в выпуске огнеупорной продукции занимают алюмосиликатные и глиноземистые огнеупоры. Эти типы огнеупоров, в свою очередь, в зависимости от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ подразделяются на группы (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Алюмосиликатные и глиноземистые огнеупоры (ГОСТ 28874-2004, DIN EN 12475-98-02, DIN EN 12475-99-04)

Группа огнеупоров	Массовая доля определяющего химического компонента, %	
	Al_2O_3	SiO_2
Полукислые	От 10 до 28	От 65 до 85
Шамотные	От 28 до 45	-
Муллитокремнеземистые *	От 45 до 62	-
Муллитовые *	От 62 до 72	-
Муллитокорундовые*	От 72 до 95	-
Из глиноземокремнеземистого стекла	От 40 до 90	-
Корундовые	Св.95	

*Муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые группы огнеупоров относят к высокоглиноземистым.

В зависимости от огнеупорности огнеупоры подразделяют на ряд групп (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Классификация огнеупоров по огнеупорности (ГОСТ 28874-2004)

Группа огнеупоров	Огнеупорность, °С
Огнеупорные	От 1580 до 1770
Высокоогнеупорные	От 1770 до 2000
Высшей огнеупорности	Более 2000

В зависимости от вида связки, огнеупорные изделия подразделяются на соответствующие группы (табл. 1.4).

Таблица 1.4 – Классификация огнеупоров по типу связующего вещества (ГОСТ 28874-2004)

Группа изделий	Тип связки	Преобладающий процесс связывания
На неорганических связках	Керамическая	Спекание при температуре свыше 800 °С
	Плавнелитая	Твердение расплава при охлаждении
	Гидравлическая	Реакции взаимодействия с водой при температуре окружающей среды
	Химическая	Реакции взаимодействия с растворами фосфатов, хлоридов, сульфатов, щелочных силикатов или других солей при температуре не выше 800 °С
На органических связках	Углеродистая, элементоорганическая	Полимеризация, поликонденсация, коксование

По способу формования огнеупорные изделия различают: полусухого прессования, пластического формования, горячепрессованные, литые, плавленолитые, вибролитые.

От массовой доли СаО алюмосиликатные и глиноземистые огнеупорные бетоны подразделяются на четыре группы (табл. 1.5).

Таблица 1.5 – Классификация огнеупорных бетонов по содержанию СаО (ГОСТ 28874-2004, DIN EN 1402-1-2004)

Группа бетонов	Массовая доля СаО, %
Бесцементные	До 0,2
Ультранизкоцементные	От 0,2 до 1,0
Низкоцементные	От 1,0 до 2,5
Среднецементные	От 2,5

В табл. 1.6, 1.7 приведены отечественные марки огнеупорных составов в системе муллит-корунд и некоторые их свойства.

Таблица 1.6 – Марки корундовых и муллитокорундовых огнеупоров ГОСТ Р 54312-2011

Марка	Характеристика
КС-95	Корундовые среднеплотные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 95 \%$
КУ-95	Корундовые уплотненные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 95 \%$
КУФ-95	Корундовые уплотненные изделия на фосфатной связке с массовой долей $Al_2O_3 > 95 \%$
МКС-90	Муллитокорундовые среднеплотные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 90 \%$
МКУ-90	Муллитокорундовые уплотненные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 90 \%$
МКУФ-90	Муллитокорундовые уплотненные на фосфатной связке изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 90 \%$
МКП-72	Муллитокорундовые плотные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 72 \%$
МКС-72	Муллитокорундовые среднеплотные изделия с массовой $Al_2O_3 > 72 \%$
МЛУ-69	Муллитовые уплотненные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 69 \%$
МЛУ-62	Муллитовые уплотненные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 62 \%$
МЛС-62	Муллитовые среднеплотные изделия с массовой долей $Al_2O_3 > 62 \%$

Таблица 1.7 – Физико-технические показатели различных марок огнеупоров корундомуллитового состава (ГОСТ Р 54312-2011)

Наименование показателя	Значение показателя для марки										
	КС-95	КУ-95	КУФ-95	МКС-90	МКУ-90	МКУФ-90	МКП-72	МКС-72	МЛУ-69	МЛУ-62	МЛС-62
Массовая доля, %:											
Al ₂ O ₃ , не менее	95	95	95	90	90	90	72	72	69	62	62
Fe ₂ O ₃ , не более	0,6	0,6	0,5	0,8	0,8	0,5	1,5	1,5	1,0	1,1	1,5
P ₂ O ₅ , не менее	-	-	1,5	-	-	1,2	-	-	-	-	-
Открытая пористость, %, не более	24	19	17	24	19	17	16	24	19	17	24
Предел прочности при сжатии, Н/мм ² , не менее	40	50	90	50	60	90	80	30	50	60	25
Температура деформации под нагрузкой, °С, не ниже	1680	1680	1650	1660	1670	1600	1550	1500	1650	1600	1450
Остаточные изменения размеров при нагреве, %, не более, при температуре, °С:											
1400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	-	-	-	-	-	0,3	-	-	0,3	0,4	0,4
1600	-	-	0,3	-	-	-	1,0	1,0	-	-	-
Термическая стойкость, число теплосмен, не менее	-	-	-	-	-	-	-	-	30	25	-

Анализ представленных в табл. 1.6, 1.7 характеристик огнеупоров корундового и муллитового составов позволяет отметить, что корундовые составы (марки КС-95, КУ-95 и КУФ-98) с содержанием Al₂O₃ свыше 95,0 мас.% характеризуются повышенной термоустойчивостью при меньшей прочности на сжатие, чем у муллитокорундовых огнеупоров. Значения открытой пористости для обеих этих групп огнеупоров сравнимы между собой. Надо полагать, что система корунд-муллит потенциально позволяет реализацию проектирования

составов огнеупоров с высокими эксплуатационными свойствами при повышенных температурах.

1.3 Кристаллохимические и физико-технические характеристики корунда и муллита

1.3.1 Кристаллохимические и физико-технические свойства корунда

Для Al_2O_3 известны следующие полиморфные модификации: 1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) – тригональная, наиболее устойчивая в природных условиях модификация; образуется в широком температурном интервале (500–1500 °С); 2) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – гексагональная, устойчивая при очень высоких температурах; превращение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах 1500–1800 °С; эта модификация образуется при очень медленном охлаждении расплава Al_2O_3 ; 3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – кубическая, с кристаллической структурой типа шпинели, получается искусственно при прокаливании гидрата оксида алюминия (бемита) до температур ниже 950 °С; при более высоких температурах неустойчива – переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6 – 15].

Кристаллическая структура корунда изображается в виде групп Al_2O_3 по углам двух ромбоэдров, слагающих элементарную ячейку (рис. 1.1.а) [13]. Корунд имеет следующую структурную схему: ионы кислорода находятся в плотнейшей гексагональной упаковке и располагаются слоями перпендикулярно тройной оси, наложенными один на другой (рис 1.1.б). Катионы алюминия располагаются между двумя такими слоями в виде гексагональной сетки, заполняя две трети октаэдрических пустот (т. е. пустот между шестью анионами кислорода, три из которых принадлежат одному, а три других, повернутых относительно первых на 180°, – другому слою ионов кислорода). При этом группы каждых трех ионов кислорода образуют общую грань для двух смежных октаэдров в соседних слоях.

Морфология кристаллов корунда представлена в виде бочонкообразных, дипирамидальных и таблитчатых кристаллов

псевдогексагонального облика, отдельно вкрапленных зёрен и зернистых агрегатов (рис 1.1.в) [13].

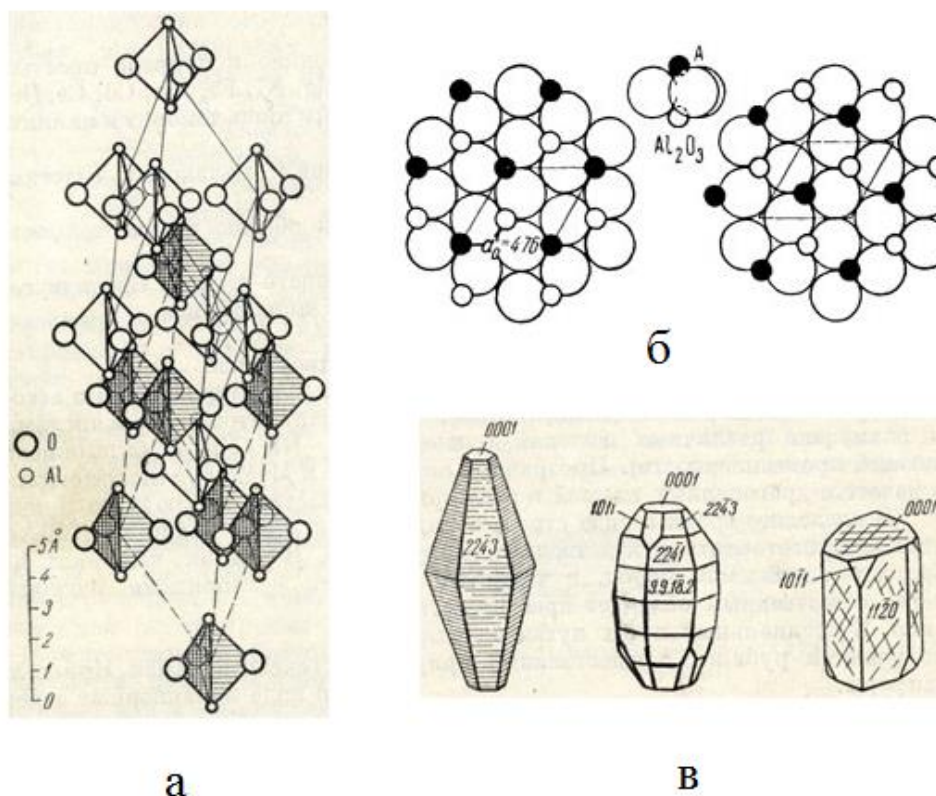


Рисунок 1.1 – Кристаллическая решетка корунда, изображенная в виде групп Al_2O_3 (а), два слоя плотнейшей упаковки анионов кислорода с катионами алюминия (в октаэдрических пустотах) в проекции на плоскость (0001) (б); морфология кристаллов корунда (в) [13].

Физико-технические свойства корунда. Модификационная форма – $\alpha-Al_2O_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к оптически одноосным двупреломляющим веществам. Оптический знак – минус. Двулучепреломление слабое, $N_o - N_e = 0,008$. Спайность у кристаллов отсутствует. Твердость корунда по шкале Мооса – 9, по шкале Роквелла – около 90. Плотность корунда в зависимости от наличия в нем примесей колеблется от 3,98 до 4,01 г/см³. Температура плавления корунда составляет 2050 °С, температура кипения – 2707 ± 6 °С. Теплота испарения корунда 484 кДж/моль, теплота образования оксида алюминия – 1,7 МДж/моль.

Теплоемкость корунда при 20 °С – 0,93, при 800 °С – 1,1, при 1400 °С – 1,2 кДж/моль·К. Энергия решетки 15,4 МДж/моль [15].

Кристаллическая модификация γ - Al_2O_3 в природе не обнаружена и образуется при термической обработке гидратов оксида алюминия, бемита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гидраргиллита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). При нагревании γ - Al_2O_3 переходит необратимо в α - Al_2O_3 . Переход этот совершается начиная с 1100–1200 °С и завершается при 1450 °С [12]. При переходе γ - Al_2O_3 в α -форму выделяется 32,8 кДж/моль. Переход сопровождается объемным сжатием на 14,3 %, что имеет важное значение при получении керамики [1].

Кристаллическая форма – β - Al_2O_3 по существу не есть чистая модификационная форма корунда, а представляет собой условное обозначение группы алюминатов, отличающихся весьма высоким содержанием оксида алюминия [8–10]. Химический состав этих соединений может быть представлен в общем виде формулами $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, где MeO могут быть CaO, BaO, SrO и др., а также Me_2O – Na_2O , K_2O , Li_2O и др. Содержание щелочных и щелочно-земельных оксидов может составлять до 8–10 мас.% [3, 15, 16].

Корунд в виде технического сырья представлен глиноземом. Глинозем представляет собой смесь α -, β -, γ -модификаций корунда. Сырьем для получения глинозема служат, главным образом, породы, содержащие естественные гидраты оксида алюминия, среди которых наибольшее значение имеет боксит, представляющий собой сочетание всех трех видов гидратов в переменном количестве с преимуществом гидраргиллита и бемита [4, 12].

Технический глинозем содержит 40–76 % γ - Al_2O_3 и 20–60 мас.% α - Al_2O_3 . При введении добавок, например AlF_3 или NH_4Cl , в процессе термообработки гидратов глинозема содержание α - Al_2O_3 достигает 85–95 мас.% [2].

Зерна технического глинозема имеют своеобразную структуру. Это не монолитные беспористые кристаллы, а скопления мельчайших кристалликов

α - и γ - Al_2O_3 размером менее 0,1 мкм, образующие шарообразную форму, так называемую сферолитную структуру. Такая пористая структура сферолитов оказывает влияние на технологию производства изделий, в первую очередь на помол и спекание.

При дополнительной термообработке технического глинозема для перевода его в α - Al_2O_3 гранулометрический и морфологический составы изменяются в зависимости от условий термообработки (температура, длительность, присадки и т.д.). Со степенью обжига связана насыпная плотность глинозема: необожженного – 0,85, обожженного при 1500 °С – 1,1–1,2, при 1750 °С – 1,5–1,6 г/см³ [15].

В последние годы технологии получения технического глинозема совершенствуются и обеспечивают выход продукции с максимальным содержанием α - Al_2O_3 и минимальным количеством примесей [2].

Особой разновидностью технического сырья является электрокорунд. Электрокорунд получают плавлением технического глинозема (или боксита) в электропечах при температурах 2100–2400 °С. Возможно получение белого корунда с содержанием 99 мас.% Al_2O_3 или нормального электрокорунда с содержанием 97–98 мас.% Al_2O_3 . При плавлении объем вещества увеличивается примерно на 20 %. Электрокорунд в основном используется как абразивный материал, его зерновой состав обозначается номерами. В производстве огнеупоров электрокорунд, как правило, не измельчают, а употребляют зернами разной фракции [13, 16, 17].

1.3.2 Структурные и технические характеристики муллита. Особенности синтеза муллита

Муллит – минерал из класса силикатов, химический состав непостоянен: от $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ до Al_4SiO_8 (от $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). В природе встречается редко, однако в природе имеются минералы, содержащие оксиды алюминия и кремния одновременно. К таковым относятся соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолин), галлуазит

($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Последнее соединение существует в виде трех полиморфных модификаций: кианит, силлиманит, андалузит [57, 58].

Структурные и технические характеристики. Муллит как минерал часто является продуктом обжига керамических материалов, при этом обладает высокими значениями по огнеупорности, плотности, химической стойкости и механической прочности. В течение нескольких десятилетий муллит являлся объектом многих исследований, как с точки зрения синтеза, так и с целью изучения его структурных особенностей [59–64]. Состав муллита может колебаться от $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и является исключительным силикатом [65, 66]. Авторы [66] рассматривают муллит как неупорядоченный алюмосиликат, расположенный между упорядоченным силлиманитом и андалузитом.

Муллит относится к ромбической кристаллической системе, габитус кристаллов призматический, игольчатый, волокнистый. Параметры кристаллической решетки следующие (нм): $a_0 - 0,7550$; $b_0 - 0,7690$; $c_0 - 0,2885$; угол оптических осей $45-60^\circ$; спайность по (010), плотность нитевидного муллита – $3,10 \text{ г/см}^3$ [57, 58]. Показатели преломления муллита заметно изменяются с изменением его состава. Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет показатели преломления: $n_g = 1,654$; $n_m = 1,644$; $n_p = 1,642$; $n_g - n_p = 0,012$. Увеличение содержания алюминия сопровождается некоторым уменьшением рассматриваемых параметров. Для муллита $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$: $n_g = 1,651$; $n_p = 1,640$. Классический природный муллит (с острова Мулл) с содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,50 \%$ и $\text{TiO}_2 - 0,79 \%$ имеет $n_g = 1,668$; $n_p = 1,651$; $n_g - n_p = 0,017$.

Структуру муллита можно рассматривать как неупорядоченную фазу алюмосиликата, занимающую промежуточное положение между упорядоченными фазами силлиманитом и андалузитом [57]. В отличие от силлиманита элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода, при этом вакансии распределены статистически. Цепочки $[\text{AlO}_6]$ в структуре муллита (рис. 1.2) расположены параллельно оси C и соединены друг с другом цепочками тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$.

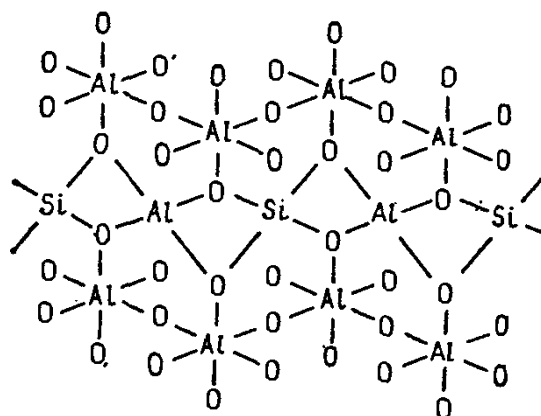


Рисунок 1.2 – Упрощенная модель структуры муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [57]

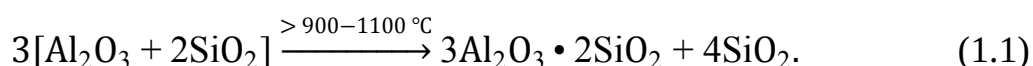
Твердость муллита по шкале Мооса составляет 6–7, температура плавления – 1830 °С. Величина термического расширения муллита в интервале 20–1000 °С – 0,00–0,65 %, модуль упругости при 20 °С – $27,7 \cdot 10^6$ Па. Модуль сдвига при 25–30 °С равен 5,83 ГПа, при 1100 °С – 2,74 ГПа. Удельное сопротивление (в Ом·м) при 20, 500, 850 и 1000 °С – соответственно $1 \cdot 10^{11}$; $6 \cdot 10^4$; $5 \cdot 10^3$; $2 \cdot 10^2$ [58].

Особенности синтеза муллита. В ранних работах [67, 68] обнаруживаемый при нагреве каолина экзоэффект при температуре ~ 980 °С связывали с образованием одной из трех фаз: муллита, шпинели или β-кварца. В то же время Будников П.П в работе [65] указывал, что в начале процесса муллитизации решетка муллита очень дефектная, а затем с повышением температуры обжига она совершенствуется. Позже в работе [62] Павловым В.Ф утверждается, что образование муллита при нагревании каолиновой глины протекает в два этапа. На первом этапе до 1200–1250 °С образуется структурно-несовершенный муллит, при этом скорость его образования достаточно высокая, а на последующем этапе с повышением температуры осуществляется совершенствование кристаллической решетки муллита.

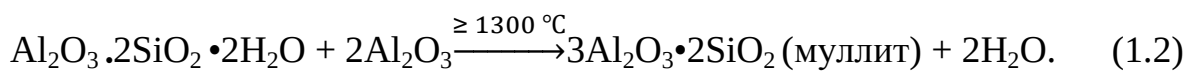
По мнению авторов [57, 58] синтез муллита из соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (метакаолинит) происходит через фазу разложения каолинита на аморфное

соединение $[\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2]$ при нагреве более $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$. Аморфный продукт $[\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2]$ представляет собой смесь глинозема и кремнезема с взаимным проникновением компонентов и частичным сохранением структуры каолининовой решетки. Данный продукт называют метакаолинитом.

При нагревании более $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ метакаолинит начинает перестраиваться с образованием муллита и свободного оксида кремния по реакции

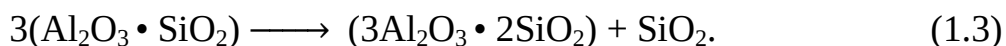


Известно [69, 70], что при нагревании чистого каолина до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ образуется продукт из муллита и до 30 % оксида кремния. В связи с этим синтез муллита производят из смеси каолинита и технического глинозема при температуре не менее $1300\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции



Муллит, образующийся из исходного сырья, называют первичным, а из высвободившегося SiO_2 и технического глинозема – вторичным. Если вторичный муллит образуется из тонких фракций шихты, т. е. по всей массе, то особого влияния он на процесс спекания не оказывает. Когда тонких фракций мало, вторичный муллит образуется на крупных зернах шихты. При этом нарушается контакт между ними, возникают трещины, поры и увеличивается их число. Реакция образования вторичного муллита идет в этом случае с увеличением объема (разрыхления), что ухудшает спекание [2, 5, 13].

Синтез муллита из соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (минералы: кианит, силлиманит, андалузит) происходит по реакции с меньшим количеством свободного кремнезема [57]:



Муллит при разложении кианита фиксируется при температурах от 1150 °С, при 1400 °С кианит полностью разлагается, и образующийся муллит имеет низкую степень совершенства кристаллической структуры, которая увеличивается с повышением температуры обжига до 1500–1600 °С [2, 69, 70].

Начало муллитизации андалузита наблюдается при 1400 °С и с максимальной скоростью муллитизации при 1600 °С. Начало муллитизации силлиманита наблюдается при 1550–1665 °С. Теоретический выход муллита из этих минералов составляет 86 мас. %.

Повышенная температура синтеза муллита снижает его активность при твердофазных процессах, вследствие чего для изготовления из него изделий его размалывают до размеров 0,5–30,0 мкм, что представляет определенную трудность в связи с высокой твердостью и прочностью муллита.

Зависимости температурных характеристик при спекании от размера зерна, а также непосредственные микроскопические исследования указывают на то, что реакции синтеза муллита протекают с поверхности вовнутрь зерна [71, 72].

С учетом этого механизма разработаны методы получения муллита при более низкой температуре с применением высокодисперсных порошков. Высокая дисперсность порошков достигается методом механической активации в измельчителях-активаторах на стадиях, предшествующих термической обработке [73–76].

Наряду с общепринятой технологией получения муллита с использованием только природного сырья, известен метод получения муллита из алюминийсодержащих соединений: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, Al_2O_3 [73].

Синтез муллита, согласно данному способу, происходит при нагревании до 1250 °С механически активированных на планетарной мельнице АГО-2 смесей алюмосодержащих соединений и каолина [74].

В работе [75] показано, что раннему образованию (1100–1300 °С) и быстрому нарастанию количества муллита способствует жидкая фаза в

небольших количествах. Образованию жидкой фазы при относительно невысоких температурах (950 °С) благоприятное влияние оказывает оксид железа. Однако необходимо учитывать, что повышенное содержание кварца, железистых минералов и других примесей в исходном сырье снижает качество синтезируемого муллита, что вызывает в некоторых случаях необходимость обогащения огнеупорных глин и каолинов. Для обогащения применяют мокрый, сухой, электромагнитный, комбинированный (сухой и мокрый), электрофорезный и другие способы [7, 69, 70].

Чистота материала оказывает влияние на термостойкость оксидных огнеупоров зернистого строения. Образцы, изготовленные из исходных материалов технической чистоты, характеризуются более низкой термостойкостью по сравнению с образцами из чистых материалов [5]. В связи с этим для некоторых применений использование более чистых, но дорогих исходных материалах или введение дополнительных операций по уменьшению содержания нежелательных элементов в них вполне оправданы.

Синтез муллитовых огнеупоров без наличия нежелательных примесей может производиться из чистых оксидов. Известен способ получения муллита, основанный на спекании смеси оксида кремния и оксида алюминия в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 2$, при температурах более 1200 °С. В результате реакции смесь оксидов превращается в иглообразные кристаллы муллита [77].

На механизм и кинетику реакции муллитообразования влияет зерновой состав исходных компонентов, длительность синтеза и температура. В работе [15] показано, что значение дисперсности Al_2O_3 влияет на процент выхода муллита и процент выхода повышается с увеличением дисперсности компонентов.

По мнению авторов [15, 78], при синтезе муллита возможны три вариации дисперсности исходных компонентов: I – Al_2O_3 (мелкая и крупная) + SiO_2 (мелкая и крупная); II – Al_2O_3 (мелкая) + SiO_2 (крупная); III – Al_2O_3 (крупная) + SiO_2 (мелкая). Выход со всех случаях будет не одинаковым и

зависит от величины диффузионного фактора F . Когда Al_2O_3 применяется в дисперсном виде (в случае I и II), значение F на 2–3 порядка превышает значения для SiO_2 . При этом формируется мелкопористая структура огнеупора, в которой непрерывной фазой (матрицей) является дисперсный глинозем, а кварцсодержащий материал включен в эту глиноземистую матрицу. По свойствам такие изделия приближаются к корундовым (открытая пористость изделий 5–10%, температура деформации под нагрузкой $> 1720^\circ\text{C}$, отсутствие ползучести при 1550°C и нагрузке 0.6 МПа).

Важна также роль вводимых малых добавок и примесей при синтезе муллита. В работах [79, 80, 81, 82] показано влияние присутствия небольшого количества оксидов 3d переходных металлов и топаза на процессы синтеза муллита и его свойства. В частности, добавка 1–5 мас.% оксидов скандия и хрома снижает температуру синтеза муллита из оксидов алюминия и кремния с 1600 до 1450°C . При этом в названных работах отмечается, что оксиды скандия и хрома входят в состав матрицы муллита и увеличивают прочностные показатели керамических образцов, изготовленных из синтезированных материалов.

Предложен еще целый ряд методов синтеза муллита [83–91], получаемого в форме тонкодисперсного порошка, пористых гранул, брикетов или покрытий: золь-гель технология, алкоксидная технология, гидротермальный синтез, метод пиролиза, метод газофазного осаждения, криохимический. Общим недостатком у всех этих методов являются сложное аппаратное оформление процесса, использование экологически небезопасных реактивов, условий и режимов их переработки и высокая стоимость получаемых порошков.

1.4 Влияние структурных особенностей огнеупорных материалов на их термомеханические свойства

Основные принципы проектирования огнеупорных составов и создания эффективной огнеупорной оснастки определяются главным требованием –

сохранением целостности изделия при повышенных температурах и механических нагрузках, при этом температурное воздействие происходит в циклическом режиме нагрева и охлаждения.

Теоретические основы термостойкости огнеупоров изложены в ряде фундаментальных работ [1–5,10–18].

Термостойкость по определению – способность огнеупоров противостоять, не разрушаясь, колебаниям температуры при нагревании или охлаждении. Примерно 1/3 огнеупорных материалов разрушается вследствие недостаточной термостойкости при температурах значительно более низких, чем огнеупорность, которая им присуща. В основе явлений, вызывающих термическое разрушение, лежат процессы, связанные с возникновением в материале напряжений, которые бывают двух видов: напряжения I рода, вызванные градиентом температур в изделии, и напряжения II рода, вызванные анизотропией ТКЛР, химическими реакциями, расширениями при полиморфизме [6–15].

Известно [2], что величина напряжений прямо пропорциональна ТКЛР, модулю упругости, перепаду температур и обратно пропорциональна коэффициенту Пуассона.

Наряду с многофакторной зависимостью термостойкости от механических и теплофизических свойств материала данный параметр зависит также от формы, размеров изделия, скорости изменения температуры и других факторов. Следовательно, термостойкость не является чисто физическим свойством материала в отличие от огнеупорности, а представляет собой эксплуатационный параметр конкретного огнеупорного изделия.

Термостойкость материала с увеличением пористости, и как следствие – уменьшением теплопроводности должна уменьшаться, но при этом снижается также прочность. На практике эта зависимость не прослеживается. Это противоречие объясняется с позиции теории «двух стадий» [2, 15]. По данной теории разрушение материалов под влиянием термических

напряжений происходит в две стадии: зарождение трещин и их рост. Зародившаяся трещина в гетерогенных материалах развивается медленно, а может вообще не развиваться. По теории Гриффитса, трещина станет расти в том случае, если упругая энергия, освободившаяся из напряженной области, будет иметь большую величину, необходимой для создания двух новых поверхностей раздела [21].

Для предотвращения развития трещин (2-ая стадия) материал должен обладать высоким модулем упругости и низкой прочностью, а чтобы трещины не зарождались (1-ая стадия), модуль упругости должен быть низким, а прочность высокой [2]. Кажущиеся противоречия на самом деле не являются противоречивыми. В гетерогенном материале трещины зарождаются в твердых фазах, и чтобы трещины в них не зарождались, эти фазы должны иметь высокую прочность. Распространение трещин по объёму многофазного материала происходит по твердым фазам и порам. Напряжения в порах будут гаситься. Для того, чтобы трещины не развивались, материал должен иметь пористую структуру.

Разработка огнеупорных материалов должна базироваться как на основе положений о двух стадиях разрушения хрупких материалов, так и на положении структурной (*фрагментарной*) теории термостойкости [2, 21]. Согласно данной теории материал, состоящий из отдельных объёмов (фрагментов), которые имеют некоторую возможность перемещения относительно друг друга, при термическом воздействии должен обладать высокой термостойкостью.

В определенном приближении фрагментарную структуру материала можно получить разными технологическими приемами: применением смеси компонентов с различным ТКЛР и различной спекаемостью; использованием различного зернового состава (крупные зерна спекаются слабее мелких), в результате чего между зернами образуются трещины, разделяющие объёмы материала на фрагменты.

1.5 Влияние зернового и компонентного состава шихты на термомеханические свойства огнеупорных материалов

Задача по установлению оптимального зернового состава шихты является достаточно трудной [1–3]. Использование только крупной фракции материала в шихте с наличием больших пор в структуре не является оптимальным. Крупнофракционная структура с большим количеством дефектов и слабой связью между отдельными кристаллами будет иметь слабую эксплуатационную прочность.

В связи с этим для огнеупорной керамики характерна, как правило, полифракционная зернистая структура с сочетанием нескольких фракций со значительным отличием по размерам зерен. Такой подход позволяет получить фрагментированную структуру материала, обеспечивающую необходимую термостойкость и прочность. Существенное отличие в размерах фракций необходимо для более плотной упаковки заготовки, где пространство между крупными зернами занимают зерна меньшего размера.

Плотность заготовок зависит от соотношения количества и размеров отдельных фракций порошка, метода и условий формования. Плотность укладки сыпучих материалов при свободной засыпке в форму, в свою очередь, зависит от размера, формы, состояния поверхности и структуры частиц сыпучего материала.

Модельные представления и расчеты на примере частиц сферической формы показывают [3], что сферические частицы одинакового размера можно уложить плотностью до 74 %. Свободно насыпанные шары одинакового размера дают плотность упаковки 55 %. Шары, подвергнутые утряске (вибрации) или послойному уплотнению, максимально уплотняются до 64 %. Если составить набор сферических частиц двух размеров, из которых меньшие помещаются в свободном пространстве между более крупными, и взять их в строго определенном количественном соотношении, то теоретическая плотность упаковки таких частиц может составить 86 %.

Составленный по тому же принципу набор из фракций трех размеров позволяет уложить частицы плотностью до 90–92 %, а из четырех фракций – до 95–97% [15].

По данным [2, 4, 15], для плотной укладки необходимо брать крупную фракцию около 80, средней – 5 и тонкой – 15 мас.%. Но такой зерновой состав в ряде случаев оказывается нетехнологичным. Обычно размер крупных зерен принимают равным 3 мм. Содержание таких зерен в количестве 80 % не позволяет при прессовании получать изделия с четкими углами и ребрами, в связи с этим крупную фракцию берут меньше. Вызывает трудность дозирование и равномерное смешивание средней фракции, поскольку ее в плотной укладке мало. Увеличение количества средней фракции приводит к раздвижке крупных зерен, а уменьшение сопровождается перемещением мелких фракций из одной поры в другую, что также способствует разрыхлению упаковки.

Реальные частицы исходных компонентов огнеупорных шихт несферичны, но общие закономерности плотной упаковки, выведенные для модельной формы-сферы, в первом приближении применимы для реальных условий.

Весьма важным является определение оптимального количества мелких фракций в порошке. Снижение содержания мелкодисперсного компонента в шихте при увеличении максимального размера зерен во фракции связано с общим уменьшением межзеренных пустот, образуемых зернами крупной и средней фракции [4].

В связующей массе, содержащей тонкодисперсные фракции более оптимального, увеличивается число пор, т.е. увеличивается так называемая структурная пористость [14]. При оптимальном содержании тонкомолотой фракции пористость сырца преимущественно обусловлена пористостью самых крупных зерен.

Подбор оптимального зернового состава шихты сам по себе еще не гарантирует получение плотных заготовок. При уплотнении перемещение

зерен происходит под влиянием давления прессования. Давление прессования зачастую оказывает более существенное влияние на уплотнение, чем зерновой состав шихты [92].

Чем больше зерно, тем оно инертнее при спекании материала, а введение в состав мелкодисперсных компонентов с развитой поверхностью направлено на интенсификацию спекания и усиление связи между отдельными крупными зернами.

Подтверждением этого положения является установленная в работе [2] экспериментальная зависимость изменения термической стойкости оксидных огнеупоров зернистого строения от количества введенной в массу тонкозернистой фракции. С повышением ее содержания от 15 до 45 % термическая стойкость возрастает в 1,3–1,5 раза. С увеличением содержания тонкодисперсной фракции нарушается каркас, образованный зернами наполнителя, и образуется структура с многочисленными разрывами и порами. В результате чего термические напряжения и появившиеся трещины локализуются, не получая распространения. Ограничение распространения возникших трещин является основным фактором повышения термической стойкости огнеупорного материала.

На практике расчетные методы являются только отправной точкой, а сам зерновой состав подбирается путем максимизации требуемых характеристик огнеупорного изделия при варьировании зернового состава шихты. Авторами [93] установлено, что содержание нормального электрокорунда в составе низкоцементной глиноземошпинельной бетонной смеси на уровне 10–32 % увеличивает шлакоустойчивость образцов в 1,4–2 раза. Авторы [94] проводили оптимизацию зернового состава шихты по следующим критериями: прочность при сжатии, открытая пористость, кажущаяся плотность. По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, которые отображают зависимость свойств муллитокорундовых образцов от количественного соотношения

фракций наполнителя. Рекомендован следующий фракционный состав наполнителя: 3–2 мм – 10–40; 2–0,5 мм – 10–50; < 0,5 мм – 30–60 мас. %.

Наряду с физическими основами термической стойкости огнеупоров важны сведения об явлениях деформации и ползучести при высоких температурах.

По данным авторов [2, 6, 9, 15], зависимости деформаций огнеупоров различного компонентного состава от температуры имеют существенное различие (рис 1.3). Из кривых деформации можно выделить два вида нарастания деформационных явлений: с постепенным нарастанием деформации с интервалом температур $\Delta T = 250\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (кривые 1, 3, 6) и с резким нарастанием деформации (практически при достижении критической температуры для данного типа огнеупора (кривые 2, 4, 5). Для первой группы «плавная» деформация связана с тем, что при использовании глинистых материалов (например шамот) и высокоглиноземистых огнеупоров начало деформационных явлений совпадает с началом процесса появления жидкой фазы. Деформация увеличивается по мере увеличения содержания жидкой фазы в образце. В этом случае, при приложении нагрузки начало деформации (температура размягчения) в изделии появляется при температурах, существенно отличающихся от огнеупорности используемого материала.

Во втором случае (например для динаса) температура деформации наступает значительно позднее, и это связано с растворением кристаллического скелета в жидкой связке, что приводит к сокращению кристаллической матрицы и увеличению количества жидкой фазы. Размягчение начинается при более высокой температуре, деформация протекает весьма быстро, интервал размягчения короткий, и температура начала размягчения приближается к значению огнеупорности материала.

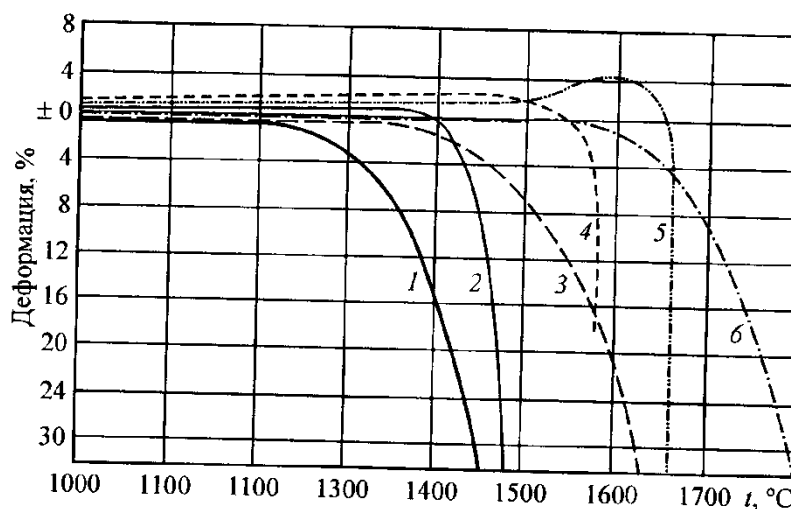


Рисунок 1.3 – Кривые деформации различных огнеупоров под нагрузкой 0,2 МПа при высоких температурах. 1, 3 – шамотные; 2 – полукислые; 4 – периклазовые; 5 – динасовые; 6 – высокоглиноземистые (70 % Al_2O_3) [2].

С точки зрения эксплуатации изделий, огнеупоры, которым присущ второй вид кривых деформации, более предпочтительны, поскольку позволяют использовать изделия при температурах близких к огнеупорности материала, а значит при более высоких их значениях. Негативным элементом в этом случае является то, что при появлении деформаций ее нарастание идет очень быстро. Даже кратковременное превышение предельных температур эксплуатации может привести к катастрофическим последствиям. Для огнеупоров с первым видом кривых деформации кратковременное их использование при «запредельных» температурах окажет менее негативные последствия. Из приведенного сравнительного примера можно сделать важное заключение об отрицательном влиянии жидкой фазы в теле огнеупорного изделия при высокотемпературной эксплуатации и необходимости исключения ее появления в реальных условиях работы.

Важным показателем стойкости огнеупора при одновременном воздействии температуры и механической нагрузке является ползучесть материала – необратимая пластическая деформация материала при высоких температурах под воздействием механических напряжений.

Для чисто кристаллических тел ползучесть зависит от присутствия дефектов в кристаллической решетке, при отсутствии дефектов деформация

практически не происходит [4, 15]. Ползучесть поликристаллических материалов определяется двумя механизмами – диффузионно-пластическим течением кристалла, вызванным точечными дефектами кристаллической решетки, и диффузионным перемещением дислокаций, вызванным линейными дефектами [2].

Диффузионная ползучесть обратно пропорционально размеру зерна. Увеличение размера зерна в три раза уменьшает значение ползучести примерно в 10 раз. Следовательно, процессы рекристаллизации способствуют повышению сопротивляемости ползучести [15]. Самая низкая скорость деформации присуща наиболее чистым образцам. Это связано с увеличением скорости диффузионных процессов при образовании твердых растворов с примесями. Подтверждением этого является резкое возрастание ползучести (примерно в 10^4 раз) при введении в корунд нескольких процентов силиката [2].

Следует отметить, что скорость деформации поликристаллических материалов при прочих равных условиях возрастает с увеличением пористости [3, 15]. Важным при этом является характер пористости, при увеличении среднего размера пор разрушение образца происходит при более низкой пористости. Причиной разрушения является образование так называемой «нарушенной структуры»: слоя трещин и слоя пор. Поскольку микротрещиноватая структура обуславливает повышение ползучести изделий и одновременно увеличение их термостойкости, высокие значения криптоустойчивости и термостойкости не совместимы в одном изделии, т. е. находятся в техническом противоречии и требуют нахождения оптимального компромисса.

По увеличению ползучести огнеупоры располагаются в следующем ряду: динасовые < высокоглиноземистые < периклазовые < шамотные [2, 15, 95].

1.6 Способы активирования процессов спекания огнеупорных материалов

Согласно общим представлениям о процессах спекания керамических материалов различают твердофазное спекание, жидкостное и твердожидкостное [5–15]. Применительно к огнеупорным материалам наиболее важным является диффузионно-вакансионный механизм спекания, который определяется наличием вакансий в теле. Концентрация вакансий в пористом кристаллическом теле не равномерна. Вблизи искривленных поверхностей (например пор) вакансий больше, чем вдали от поры. Градиент концентрации вакансий является движущей силой диффузии вакансий в направлении от поры и в обратном направлении – диффузии атомов и ионов. Спекание в этом случае следует рассматривать как диффузионную ползучесть под действием сил поверхностного натяжения.

В процессе спекания важную роль играет зерновой состав шихты. Образец, состоящий из зерен размером менее 20 мкм и открытой пористостью 35–40 %, спекается более интенсивно, чем образец из того же материала с размером зерен 1–2 мм и открытой пористостью 15 % [2].

При одинаковом зерновом составе образец с малой исходной пористостью спекается до более низких значений пористости, чем образец того же материала с более высокой начальной пористостью при прочих равных условиях спекания. Аналогичная зависимость характерна и для прочности [5].

В общем случае частицы в зависимости от своей формы, размера и расположения приспособляются к той полости, которую им энергетически выгодно занять среди других частиц с точки зрения минимума свободной энергии. Этот процесс сопровождается некоторым поворотом частиц, скольжением и движением частиц, приводящих к уплотнению материала [2, 6, 13–16, 96].

Доказано, что порошки одинакового химического состава спекаются в различной степени в зависимости от условий спекания, состава фаз,

дисперсности порошков и других факторов. В связи с этим важна активность материалов к спеканию и применение способов ее повышения. В порошковой технологии используют различные приемы активирования исходных порошков: механические, теплотехнические, химические и др.

Механическое активирование происходит при измельчении материала, при этом увеличивается свободная энергия и кривизна частиц, что улучшает спекание. Порошки длительного сухого помола более активны к спеканию, чем порошки мокрого помола, при равной их дисперсности [15].

С увеличением дисперсности материала возрастает межфазная поверхность и изменяются её характеристики, зависящие от способа измельчения [97, 98]. В процессе тонкого измельчения происходит изменение кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоёв частиц, что оказывает существенное влияние на реакции химического взаимодействия между частицами [99], фазовые превращения ZrO_2 [100] и другие процессы. В работах [101, 102] отмечено существенное значение процессов тонкого измельчения в технологии тиксотропных неформованных материалов и керамбетонов. Аморфизация поверхности тем больше, чем выше поверхность и хрупкость материала (например корунд, кварц и т.п.). В этих материалах подводимую энергию частицы дробимого материала аккумулируют внутри себя на создание внутренних дефектов [103]. В производственной практике наиболее распространённым и самым дешёвым методом массового производства тонкодисперсных порошков является механический помол материала в мельницах шарового, вибрационного, центробежного типов, где помол ведется с помощью мелющих тел, а также более современные виды помола в струйных мельницах, где помол происходит за счет самоизмельчения (при встречном потоке частиц) или измельчения за счет столкновения с преградой из того же материала [104, 105].

В работах [106, 107] авторы проводят сравнение вибрационного и струйного методов измельчения белого и нормального электроплавленного

корунда и приходят к выводу: порошки, подвергнутые вибрационному помолу, обладают большей аморфностью, что приводит к изменению керамических свойств материала – он начинает спекаться при более низких температурах и уплотняться в большей степени (увеличивается усадка, кажущаяся плотность, прочность при сжатии, уменьшается открытая пористость).

В работе [108] авторами анализируется влияние длительности помола электрокорунда на его физико-химические характеристики, реологические свойства бетонных масс и физико-механические свойства низкоцементного корундового бетона. Сделан вывод, что время помола изменяет характер процессов твердения. С увеличением длительности помола электрокорунда кажущаяся плотность образцов повышается, а открытая пористость снижается.

Тепловое активирование спекания. На скорость спекания прежде всего влияет максимальная температура спекания и скорость подъёма температур. Если максимальная температура спекания определяется свойствами материала, то скорость подъёма температуры в основном ограничивается необходимостью равномерности прогрева обжигаемого изделия. Для спекания наиболее благоприятен подъем температуры, чем изотермическая выдержка. Скорость охлаждения также влияет на свойства спеченных изделий. Быстрое охлаждение высокоглиноземистых образцов способствует увеличению объёмной доли стеклофазы и возрастанию пределов прочности при растяжении и изгибе [2].

Химическое активирование спекания. Этот вид активирования сводится к введению в состав шихту добавок, как образующих, так и не образующих жидкую фазу. Добавки, образующие жидкую фазу, должны хорошо смачивать частицы и иметь меньшую вязкость. Количество добавки должно быть таковым, чтобы общее содержание жидкой фазы в огнеупоре было менее 10 %. Добавки, не образующие жидкие фазы, подразделяются на три группы: активирующие процессы спекания и ускоряющие рекристаллизацию

зерен (например TiO_2 в Al_2O_3); активирующие спекание, но замедляющие процесс рекристаллизации (например MgO или BeO в Al_2O_3); замедляющие процесс спекания и рост зерен (например CaO , CoO или CdO в Al_2O_3) [5–11].

Механизм действия добавок многообразен и заключается в том, что они могут образовывать твердые растворы или самостоятельные соединения, создавать различные типы точечных дефектов, которые ускоряют или замедляют диффузионные процессы. С помощью активирующих добавок удастся существенно снизить температуру спекания большинства керамических материалов, в том числе огнеупоров [1–3, 8–15, 109].

1.7 Технология формования огнеупорных изделий различной конфигурации и размеров

Важным технологическим фактором при формовании огнеупоров является равномерное распределение компонентов по объему смеси и придание полученной шихте некоторой устойчивости. От качества смешения зависит способность огнеупорных масс к уплотнению при формовании и, в конечном счете, многие целевые свойства изделий.

Формование огнеупорных изделий преимущественно производится способами полусухого прессования или вибролитья. Метод прессования наиболее применим при формовании изделий простой формы и сравнительно небольших размеров.

Прессование. Опытные данные свидетельствуют, что при прессовании огнеупорных изделий возникают сложности за счет присутствия в составе огнеупорной шихты крупнозернистых и мелкодисперсных фракций компонентов, которые испытывают значительное трение между собой. Применение в составе огнеупорных масс глинистых материалов облегчает формование изделий [17, 11].

В то же время потребность в огнеупорных изделиях с высокими термомеханическими характеристиками требует использования более чистых исходных материалов и составов без применения глин. Это приводит к

трудностям при прессовании огнеупорных шихт и образованию различных дефектов. Крупная фракция корундовых и муллитовых составов, как правило, состоит из плавленных материалов, которые обладают большой твердостью и абразивностью, что увеличивает износ инструмента. В работе [110] отмечается, что при содержании тонкой фракции порошка в формовочной массе более 30 % (без пластифицирующих добавок) формование огнеупорных изделий методом прессования становится затруднительным.

Для снижения дефектов при прессовании применяют наложение вибрации на огнеупорные порошковые смеси после их размещения в форме, а также непосредственно в процессе уплотнения (вибропрессование). Вибрационное воздействие на порошки ослабляет внутреннее трение в них и создает благоприятные условия для равномерной и плотной укладки частиц при наложении давления. При этом требуемое для прессования давление значительно снижается [111].

Основное уплотнение происходит в начальный период вибрации, а затем резко снижается и полностью прекращается. Влажность шихты в определенных пределах и применение ПАВ в виде различных органических соединений, уменьшающих трение между частицами, ускоряют уплотнение при вибрации [112].

При вибрировании лучше уплотняются более твердые материалы, а при статическом прессовании – мягкие. Поскольку огнеупорные материалы (кроме глины) являются твердыми, то их уплотнение вибрацией более эффективно, чем статическим прессованием. При одинаковой пористости изделий, полученных вибрационным и статическим прессованием, термостойкость первых заметно выше. Виброформованные изделия имеют фрагментарную структуру и не обладают анизотропией свойств [112–118].

На процесс прессования значительно влияет выбор связующего. Хорошее связующее должно придавать сырцу высокую прочность, легко разлагаться и удаляться при обжиге при относительно низких температурах,

не прилипать к поверхностям пресс-форм и пуансона, хорошо растворяться в огнеупорной массе и др. В качестве таких веществ рекомендуют использовать сульфитно-дрожжевую бражку (с. д. б.), лигносульфонат технический (ЛСТ), поливинилацетатную дисперсию (ПВАД), поливиниловый спирт (ПВС), декстрин и др. [110–119].

Изготовление огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья. Использование реологических смесей на основе цементов является одним из отличительных особенностей в технологии формования огнеупорной керамики по сравнению с технической [117]. Суть этой технологии заключается в ведении в шихту в ограниченном количестве различных видов цементов, что позволяет придавать тиксотропные свойства смеси при механическом воздействии. Такие смеси при затворении водой могут придавать необходимую форму изделиям, а после твердения подвергаться термической обработке для придания необходимых свойств материалу.

При подготовке реологических смесей необходимо особое внимание уделять достижению высокой их гомогенности. В работе Ю.Е. Пивинского [18] отмечено влияние времени перемешивания бетонных смесей на их реологические свойства (текучесть). При снижении цементной составляющей роль времени перемешивания становится еще более значимым фактором на реологические характеристики огнеупорного бетона. В работах [113–116] также отмечается, что при снижении цементной составляющей требуется более продолжительное и интенсивное перемешивание.

В настоящее время данная технология получила широкое распространение, разработаны различные модификации и составы с разными реологическими и целевыми свойствами для применений [25, 37, 38, 46, 49–54, 118]. При этом отмечается, что в случае применения метода вибролитья получают изделия с более высокими значениями прочностных характеристик и менее пористые по сравнению с обычным литьем [117].

Но для большинства огнеупорных бетонных смесей огнеупорность составляет ниже 1500 °С, что существенно ограничивает температуру их применения [120]. Для повышения огнеупорных свойств при изготовлении бетонных составов в последние годы стали использовать высокоогнеупорные виды цемента, такие как глиноземистый и высокоглиноземистый (ВГЦ), кроме того, количество цементной добавки в шихту постоянно уменьшается [117]. Это отразилось в классификации огнеупорных бетонов (по количеству содержащихся в них массовой доли СаО): от среднецементных (более 2,5 %) до бесцементных (менее 0,2 мас. %) [121, 122].

Характеристики высокоглиноземистых цементов. Твердение масс с применением ВГЦ происходит благодаря реакции взаимодействия минералов, содержащих алюминаты кальция с водой, в результате чего образуется нерастворимые в воде гидратные фазы [123].

Количество и тип фаз алюминатов кальция определяются как соотношением СаО / Al₂O₃, так и температурой синтеза [124].

Основными минеральными фазами являются СаО•Al₂O₃ и СаО•2Al₂O₃, дополнительной фазой является 12СаО•7Al₂O₃.

По активности алюминатные фазы в цементе располагаются в следующий ряд: 12СаО•7Al₂O₃ > СаО•Al₂O₃ > СаО•2Al₂O₃. Чистая СаО и 12СаО•7Al₂O₃ являются наиболее быстро схватывающимися фазами цемента, содержание которых должно быть не более 10 мас.% [9, 119–124].

Некоторые свойства фаз высокоглиноземистого цемента приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8 – Свойства фаз высокоглиноземистого цемента [5]

Фаза	Содержание, мас.%		Истинная плотность, г/см ³	Температура плавления, °С
	СаО	Al ₂ O ₃		
СаО	99,8	-	3,25–3,28	2570
12СаО•7Al ₂ O ₃	48,6	51,4	2,69	1360–1390
СаО•Al ₂ O ₃	35,4	64,6	2,98	1600
СаО•2Al ₂ O ₃	21,6	78,3	2,91	1750–1765
СаО•6Al ₂ O ₃	8,4	91,6	3,38	1830
Al ₂ O ₃	–	99,8	3,98	2050

Высокоглиноземистые цементы условно подразделяют на две группы: содержащие 80 и 70 мас.% Al_2O_3 . Цементы, содержащие 80 мас.% Al_2O_3 , получают помолом клинкера (70 % Al_2O_3) с глиноземом. Эти цементы содержат 95–98 мас.% диалюмината кальция [125].

1.8. Заключение, постановка цели и задач исследования

Представленный анализ современного состояния науки и практики в области разработки огнеупорных материалов для высокотемпературных применений позволяет сделать следующее заключение:

- основная тенденция по улучшению эксплуатационных характеристик огнеупорных изделий осуществляется в направлении повышения качества исходных материалов, совершенствование составов и технологий получения изделий;

- при разработке огнеупорных составов необходимо учитывать эксплуатационные особенности применения изделий, физико-химические и физико-механические процессы, протекающие при их получении и эксплуатации, которые должны базироваться на фундаментальных принципах и теоретических положениях, направленных на увеличение огнеупорности, термостойкости и стойкости материала при высоких температурах;

- обеспечение требуемых физико-механических характеристик огнеупоров, испытывающих во время срока службы высокотемпературные и механические нагрузки, может быть достигнуто путем формирования фрагментарной структуры материала, состоящей из каркаса зерен тугоплавкого соединения (определенного фракционного состава), скрепленного керамической связкой из соединений близких по фазовому и химическому составу основному веществу с заданной пористостью черепка;

- из широкого спектра имеющихся огнеупорных материалов по уровню физико-технических характеристик с повышенным уровнем термомеханических свойств при температуре эксплуатации более 1600 °С

потенциально возможным является получение огнеупорных материалов на основе корунда и муллита;

– при разработке технологии изготовления огнеупорных изделий необходимо использовать прогрессивные технологические приемы формования, в том числе прессование и вибролитье, которые обеспечивают получение огнеупорных изделий с высокими характеристиками и экономию при их производстве;

– использование в составе шихты материалов в виде цемента и технологических приемов создания на их основе высококонцентрированных суспензий, обладающих тиксотропными свойствами, позволяет получать методом виброформования изделия сложной формы без применения дорогостоящего оборудования в виде прессов больших усилий;

На основании вышеизложенного можно сформулировать цель и задачи исследования.

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 $Al_2O_3 \geq 80$ 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.

Глава 2. Методы исследования. Характеристики исходных материалов. Методология работы

2.1. Методы исследования и измерения свойств огнеупорных материалов

2.1.1 Физико-химические методы исследования

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) основан на явлении дифракции рентгеновских лучей (длина волн от 10^{-14} до 10^{-7} м), при их прохождении через кристаллическую решетку вещества. Возникновение дифракционных максимумов должно удовлетворять уравнению Вульфа–Брегга:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние, нм (Å);

θ – угол падения рентгеновского луча, град;

n – целое число длин волн ($n = 1, 2, 3$);

λ – длина волны рентгеновского луча, нм (Å).

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов, синтезируемых материалов и обожженных образцов проводился на дифрактометре марки ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения ($2\theta = 20 \div 80$ град). Скорость съемки образцов составляла 4 град/мин, напряжение анод-катод – 35 кВ, анодный ток – 25 mA.

Расшифровка полученных данных проводилась с помощью программы CrystallographicaSearch-Match версия 1.1.

Растровая электронная микроскопия. Свойства керамических материалов зависят не только от вида и соотношения составляющих компонентов материала, но и от многих других текстурных и структурных параметров композиций, в том числе от морфологии, размера частиц, их расположения в матрице материала и т.д. Для получения такой информации в работе использовался растровый (сканирующий) электронный микроскоп

(РЭМ) японской фирмы JEOLJSM6010la с термической эмиссией. Микроскоп способен осуществлять визуализацию поверхности с разрешением 4–5 нм и обеспечивать увеличение до 300000. Данный микроскоп оснащен детектором вторичных электронов, что позволяет проводить исследование образцов при низком вакууме без использования напыления.

РЭМ JSM6010la, используемый в работе, укомплектован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром с кремний-дрейфовым безазотным детектором, который позволяет проводить элементный анализ, строить карты распределения концентрации элементов, проводить исследования, совмещающие данные о химическом составе и морфологии микроструктуры образца. Диапазон анализируемых элементов от С до U, разрешение ≤ 133 эВ. Образцами для исследования являлись как спеченные образцы, так и образцы исходных порошкообразных материалов.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Определение химического состава используемых исходных компонентов и экспериментальных материалов производилось методом рентгенофлуоресцентного анализа. Метод основан на возбуждении атомов исследуемого вещества рентгеновским излучением, с переходом электронов атома на более высокие энергетические уровни. Возвращение атома в основное состояние сопровождается выделением фотона с определенной энергией, характерной для того или иного атома. Интенсивность потока фотонов с определенной энергии позволяет судить о количестве того или иного элемента в исследуемом веществе.

В работе был использован последовательный рентгенофлуоресцентный спектрометр марки ARL PERFORM'X компании Thermo Scientific (Швеция) с мощностью излучения до 4,2 кВт, анализируемой площадью от 0,5 до 35 мм², возможностью определения до 90 химических элементов от Be до U и широким динамическим диапазоном (от уровней ppm до 100%).

Термический анализ. Термоаналитический метод используется для исследования химических реакций, физико-химических процессов,

происходящих при нагревании. Термический анализ исследуемых керамических материалов в работе проводился с помощью установки дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) – STA449F3 Jupiter в интервале температур от 20 до 1600 °С в атмосфере воздуха с эталоном α - Al_2O_3 , со скоростью нагрева 5 °С/мин. При анализе одновременно измеряются изменение теплового потока и массы пробы как функции от температуры и времени.

Оптическая микроскопия. Для оценки параметров микроструктуры огнеупорного материалов (величины, формы, процентного содержания кристаллов; содержания, вида пор; наличия примесей и др.) наряду с РЭМ применялись микроскопы типа ЛабоМет-И и МС- Zoom, предназначенные для изучения структуры непрозрачных объектов в отраженном свете.

Для исследования образца подготавливался *анилиф образца* с применением абразивных материалов с соответствующей зернистостью.

Определение удельной поверхности и гранулометрического состава порошков. Размер частиц исходных материалов определялся из значений площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$). Удельная поверхность порошков измерялась с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Метод основан на теории молекулярной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (метод БЭТ). Измерение с помощью метода БЭТ сводится к определению объема газообразного азота, адсорбированного твердым веществом при температуре жидкого азота. Измерения проводились на анализаторе удельной поверхности типа Quantachrome NOVA 2200e (США).

По величине удельной поверхности порошка рассчитывалось значение условного среднеповерхностного размера частиц порошка, в предположении, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая:

$$a_s = 6/(\gamma \cdot S_{\text{уд}}), \quad (2.3)$$

где a_s – среднеповерхностный диаметр частиц, м;

γ – плотность материала исследуемого порошка, кг/м³;

$S_{уд}$ – удельная поверхность порошка, $\text{м}^2/\text{кг}$.

Лазерная гранулометрия. Для определения дисперсности исходных порошков, тонины помола шихт использовался лазерный анализатор типа PRO-7000 фирмы «SeishinEnterpriceCo., LTD» (Япония). Анализатор обеспечивает определение размеров частиц в пределах от 1 до 192 мкм по 16 интервалам значений. Полученные данные являются результатом более чем 320 непрерывно происходящих измерений, осуществляемых фотодетекторами в течение 30 секунд. По результатам измерения выдается информация по гранулометрическому составу порошка, в том числе распределение частиц по занимаемому ими объему, соответствующее среднее значение, процентное содержание частиц каждой фракции, а также значение удельной поверхности порошка ($\text{см}^2/\text{см}^3$).

2.1.2 Методики определения физико-механических свойств

Кажущаяся плотность – это отношение массы тела к занятому им объему, включая поры. Определение средней плотности (объемной массы водопоглощение и открытой пористости керамики) определялись методом насыщения жидкостью и гидростатическим взвешиванием испытуемых образцов в соответствии с ГОСТ 2409-95.

Методика определения предела прочности при статическом сжатии керамических образцов. Определение прочности на сжатие производилось согласно ГОСТ 10180-2012 и заключалось в измерении минимальных усилий, разрушающих специально изготовленные контрольные образцы в виде сплошных цилиндров или кубиков при их статическом нагружении с постоянной скоростью нарастания нагрузки и последующим вычислением напряжений при этих усилиях.

Прочность образцов на сжатие R , МПа вычислялась по формуле

$$R = F / S, \quad (2.4)$$

где F – разрушающая нагрузка, МН;

S – рабочая площадь сечения образца, м^2 .

Количество образцов для измерения должно быть не менее 10 шт.

Методика определения предела прочности при статическом изгибе керамических образцов. Метод основан на определении разрушающей предельной нагрузки, приложенной в середине образца, свободно лежащего на двух опорах (трёхточечный изгиб). Нагрузка на образец прикладывалась с применением механизированной установки рычажного типа или разрывной машины модели Р-0,5, обеспечивающих измерение нагрузки с погрешностью не более 2 %.

Предел прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) в МПа рассчитывается для образца прямоугольного сечения по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{1,5 \cdot P \cdot l}{b \cdot h^2}, \quad (2.5)$$

где P – величина разрушающей нагрузки, МН; l – расстояние между нижними опорами, м; b, h – соответственно ширина и высота образца, м.

Количество образцов должно быть не менее 10.

Методика оценки огнеупорных характеристик разрабатываемых материалов (оценка термомеханической стойкости). При разработке высокотемпературного материала основным метрологическим вопросом является исследование его огнеупорных свойств, в частности, способность выдерживать высокие температуры без деформации под нагрузкой.

Среди метрологических характеристик – показателей работоспособности огнеупорных материалов – наиболее близким по данному требованию является параметр «температура начала деформации под нагрузкой», определяемый по ГОСТ 4070-2000. Данный вид испытания проводился на образцах в виде сплошного цилиндра с размерами 36 x 50 мм при торцевом нагружении величиной 0,2 Н/мм² и последующем измерении деформационных явлений при нагреве в специальных высокотемпературных установках.

Однако стандартная методика испытаний огнеупоров не в полной мере соответствует реальным условиям работы огнеупорной оснастки при

производстве технической керамики. Огнеупорная оснастка испытывает при высоких температурах, прежде всего, изгибающее усилие, а стандартная методика предусматривает испытания образца на сжатие.

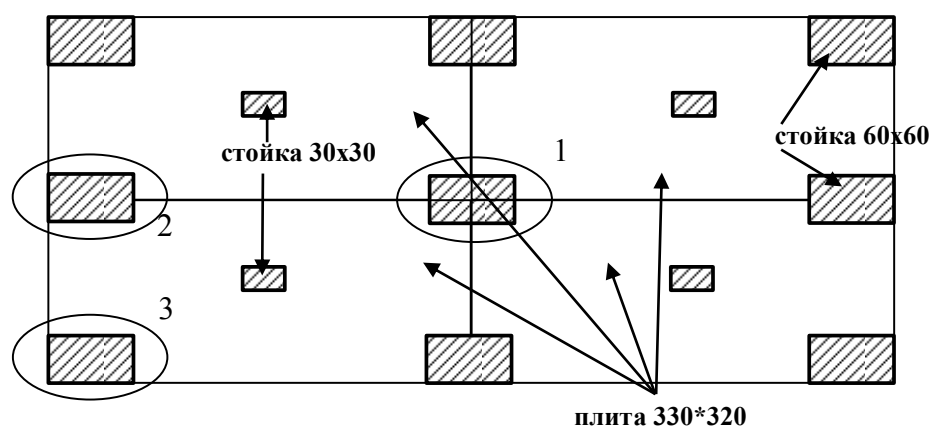
В связи с этим разработана методика сравнительной оценки качества огнеупорных материалов и изделий, максимально приближенная к реальным эксплуатационным условиям. При разработке методики сравнительной оценки термомеханической стойкости экспериментальных огнеупорных составов рассмотрены реальные условия службы огнеупорной оснастки при ее применении для синтеза и обжига керамических изделий [126].

Конструкция этажерки из огнеупорной оснастки, применяемая для обжига керамических изделий, состоит из 3-х элементов: плиты с габаритами 330 x 320 x 30 мм, на которые непосредственно помещаются обжигаемые изделия; основных стоек с размерами 120 x 60 x 60 мм, которые монтируются по углам плиты; центральной стойки с габаритами 120 x 30 x 30 мм, которая монтируется в центре плиты и выступает в роли дополнительной опоры для уменьшения изгибающих напряжений на плиту.

Основные стойки могут выступать в качестве опоры для одной плиты (если плита является угловой для всей конструкции), для двух (если плита находится по краям этажерки) и четырех плит (если плита находится в центре конструкции). Центральная стойка является индивидуальной для каждой плиты. Эскиз одного яруса этажерки для обжига керамических изделий представлен на рис. 2.1.

Площадь опоры в центре плиты составляет 30 x 30 мм, а по углам – 60 x 60 мм.

Масса обжигаемых изделий и ее распределение по площади плиты может быть различной. Практический опыт работы показывает, что масса изделий может колебаться от 1 кг, распределенной равномерно по всей поверхности плиты (в случае большого количества мелких изделий), до 5–6 кг для крупногабаритных изделий (2–3 изделия).



1 – стойка на четыре угла; 2 – стойка на два угла; 3 – стойка на один угол

Рисунок 2.1 – Схема расположения огнеупорных элементов яруса этажерки

Особенности конструкции огнеупорных этажерок и реальные режимы эксплуатации создают сложные граничные условия для расчета возникающих в них механических напряжений.

С учетом реальных условий эксплуатации и основного вида огнеупорного изделия, в качестве испытуемого образца взята плита с габаритами 150 х 150 х 30 мм. Меньшие размеры испытуемого образца по сравнению с рабочей плитой (330 х 320 х 30мм) связаны с обеспечением безаварийного прохода (в случае разрушения образца) по каналу печи.

Схема термомеханического нагружения на плоскую плиту-образец приведена на рис. 2.2.

В качестве опоры для плиты две центральные стойки (120 х 30 х 30 мм) использовались так, чтобы размеры опорных площадок составляли 120 х 5 мм. Испытуемая плита находилась на высоте 30 мм над уровнем площадки.

С учетом массы обжигаемых изделий в качестве пригруза на плиту использовалась краевая стойка с размерами 120 х 60 х 60 мм и массой 1,3 кг.

Испытания проводились в туннельной печи Wistra-3 (Германия) при максимальной температуре 1650–1670 °С. Продолжительность цикла (время нахождения в печи) составляла 56 час. Время пребывания образца в высокотемпературной зоне (1650–1670 °С) печи составляло 1,5 час.

В качестве показателей термомеханической стойкости разработанных материалов выбраны: величина прогиба плиты и ее целостность (отсутствие трещин и разрушений) в зависимости от количества теплосмен прохождения в указанном режиме.

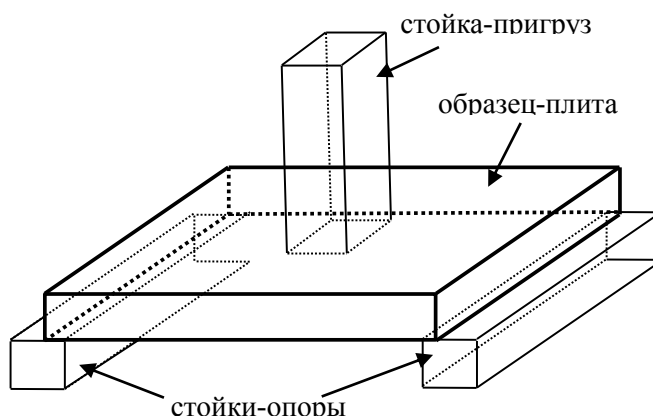


Рисунок 2.2 Схема конструкции для испытания огнеупорной плиты на термомеханическую стойкость

Оценка термомеханической стойкости исследуемых огнеупоров выполнялась в сравнении с результатами испытания контрольного образца. В качестве контрольного образца взят материал импортного производства, обладающий высокими эксплуатационными свойствами.

Для огнеупорных изделий физико-механические характеристики, определяемые при комнатных температурах, являются вспомогательными (промежуточными) показателями. Главными показателями являются характеристики, определяемые при высоких температурах, сравнимые с температурами эксплуатации будущих изделий из разрабатываемых составов материалов.

На основе сравнительных характеристик лучшие образцы исследовались на огнеупорность и определялась температура начала деформации по ГОСТ 4069-69 и ГОСТ 4070-2000 соответственно в лаборатории огнеупоров Тагильского огнеупорного завода.

2.2 Характеристики исходных материалов

В качестве основных исходных материалов при разработке огнеупорных материалов в соответствии с поставленной целью использовано в основном отечественное сырье: юргинский электрокорунд, бокситогорский глинозем, обогащенный каолин месторождения «Журавлиный лог».

В дополнение к указанным материалам применены высокотемпературный высокоглиноземистый цемент марки Secar (Франция) и как вторичное сырье – бой муллитокорундового состава огнеупорных изделий фирмы «Conrad and Liphard» (Германия), а также оксид магния марки «Ч» ТУ6-09-4835-82 и оксид титана марки «РК» ТУ 301-10-020-90, выполняющие роль модифицирующих добавок.

Ниже представлены результаты исследования физико-технических характеристик основных исходных материалов, использованных в работе.

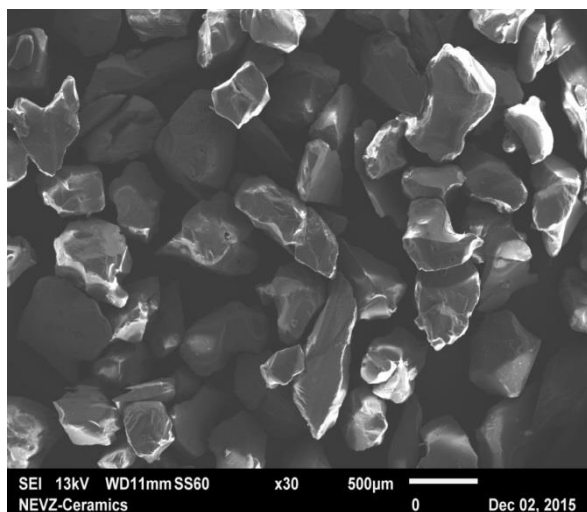
2.2.1 Зерновой и химический составы электрокорунда Юргинского абразивного завода

Белый электрокорунд производства ОАО «Юргинские абразивы» ТУ 3989-027-00221066-01 (г. Юрга, Кемеровской области) представляет собой достаточно чистый исходный материал: содержание примесей не превышает 1,0 мас.%, преимущественная примесь – оксид натрия. Количество этой примеси может составлять от 0,18 до 0,44 мас.%, при этом с уменьшением размера зерен корунда содержание примесей возрастает, о чем свидетельствуют результаты выполненного химического анализа (табл. 2.1). Фракционный состав поставляемого электрокорунда изготовителем выдерживается в соответствии с ТУ 3989-027-00221066-01, фиксируемые некоторые отклонения (табл. 2.1) не должны оказать существенного влияния при изготовлении огнеупорных материалов на его основе.

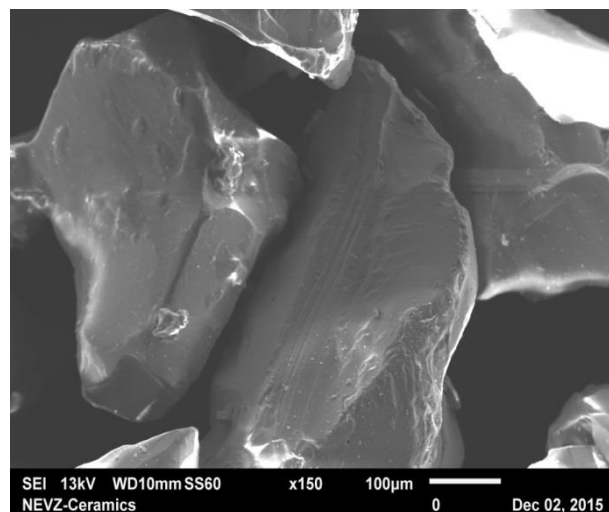
Таблица 2.1 – Зерновой и химический составы белого электрокорунда (ОАО «Юргинские абразивы») различных фракций

Фракция электрокорунда, мм	Зерновой состав, мас.%		Химический состав, мас.%			
			Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O
0,5–3,0	Более 3,0мм	5	99,60	0,17	0,05	0,18
	Менее 0,5 мм	10				
0,0–0,5	Более 0,5 мм	5	99,50	0,17	0,06	0,27

Морфология зерен электрокорунда (фракции 0,0–0,5), отраженная на рис. 2.3, показывает, что порошок представляет собой хорошо кристаллизованные, монокристаллические зерна, с наличием отдельных пор.



а



б

Рисунок 2.3 – Микрофотографии электрокорунда. а) увеличение 30^x, б) увеличение 150^x

2.2.2 Характеристики бокситогорского глинозема марки ГН

Как следует из данных табл. 2.2, глинозем по химическому составу является достаточно чистым материалом с содержанием примесей не более 0,3 мас.%. В соответствии с ГОСТ 30558-98 по размеру исходных частиц глинозем ГН является высокодисперсным. Однако выполненные измерения гранулометрического состава исходного глинозема марки ГН показали, что преимущественный размер частиц находится в интервале от 10 до 65 мкм, при этом имеется «хвост» до 130 мкм (рис. 2.4).

Таблица 2.2 – Зерновой и химический составы глинозема марки ГН в исходном состоянии

Марка глинозема, ГОСТ	Зерновой состав, мас. %	Химический состав, мас. %				
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	п.п.п
Глинозем марки ГН, бокситогорский, ГОСТ 30558-98	> 10 мкм – 1,0 < 5 мкм – 98,0	99,70	0,02	0,08	0,10	0,10

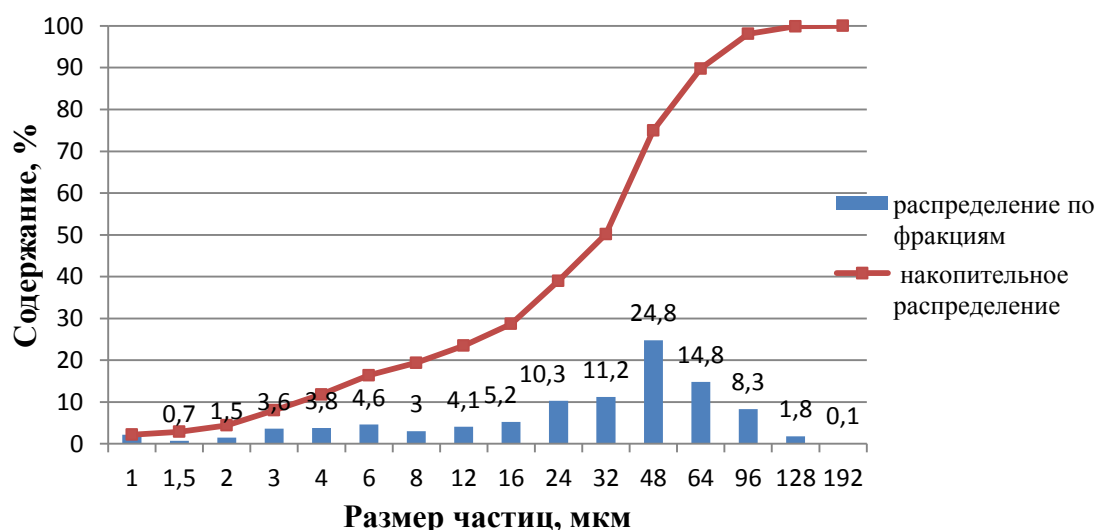
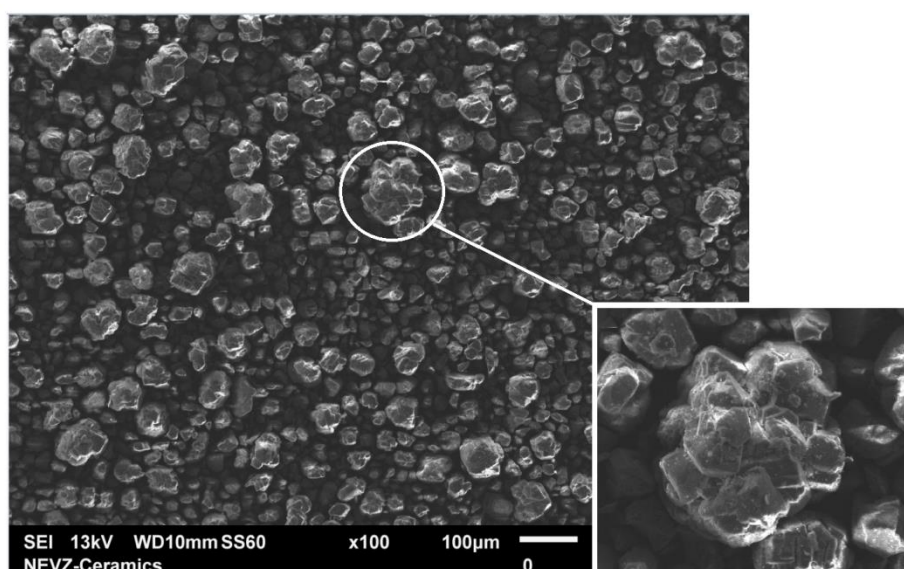


Рисунок 2.4 – Гранулометрический состав исходного глинозема марки ГН

Микрофотография глинозема марки ГН (рис 2.5) свидетельствует о наличии в нем плотных агрегатов, которые, скорее всего и дают увеличенное значение размера зерен.

Рисунок 2.5 – Микрофотографии глинозема. Увеличение 100^x

Выявленные рефлексy на рентгенограмме исходного глинозема (рис. 2.6) соответствуют одному соединению $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF №46-1212).

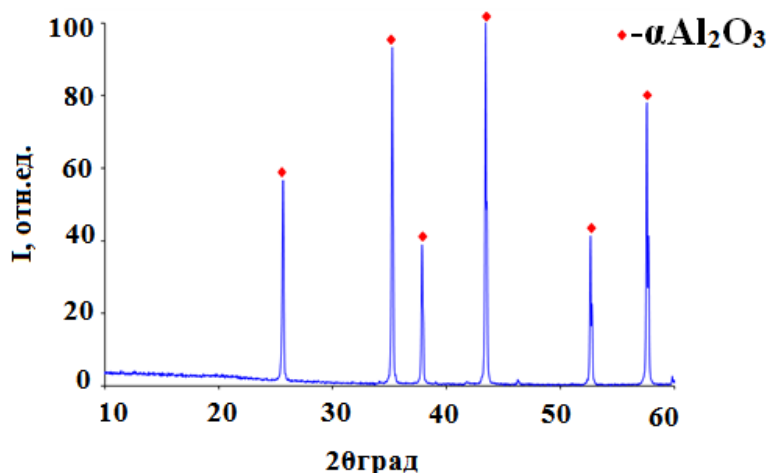


Рисунок 2.6 – Рентгенограммы глинозема марки ГН

Следует отметить, что Бокситогорский глиноземный завод является практически единственным поставщиком глинозема для производства керамики и огнеупоров в России.

2.2.3 Характеристики обогащенного каолина месторождения «Журавлиный лог» (Челябинская область)

Из отечественных каолинов особый интерес для изготовления муллитокорундовых огнеупорных материалов представляет обогащенный каолин марки КЖФ месторождения «Журавлиный Лог». Измерение гранулометрического состава (рис. 2.7, табл. 2.3) показало, что доля мелкой фракции (менее 1 мкм) значительно меньше, чем представленные значения в сертификате поставки. Размер частиц каолина находится в диапазоне от 1 до 35 мкм, с преимущественным распределением в интервале от 1 до 12 мкм. По химическому составу каолин марки КЖФ соответствует заявленным производителем ТУ5729-090-002845-30-00 (табл. 2.3), а также границам технических требований ГОСТ 21286-82. Содержание примесей не превышает 2,5 мас.%. Измеренное содержание оксидов кремния и алюминия говорит о возможном избытке в материале оксида кремния на уровне 3 мас.%

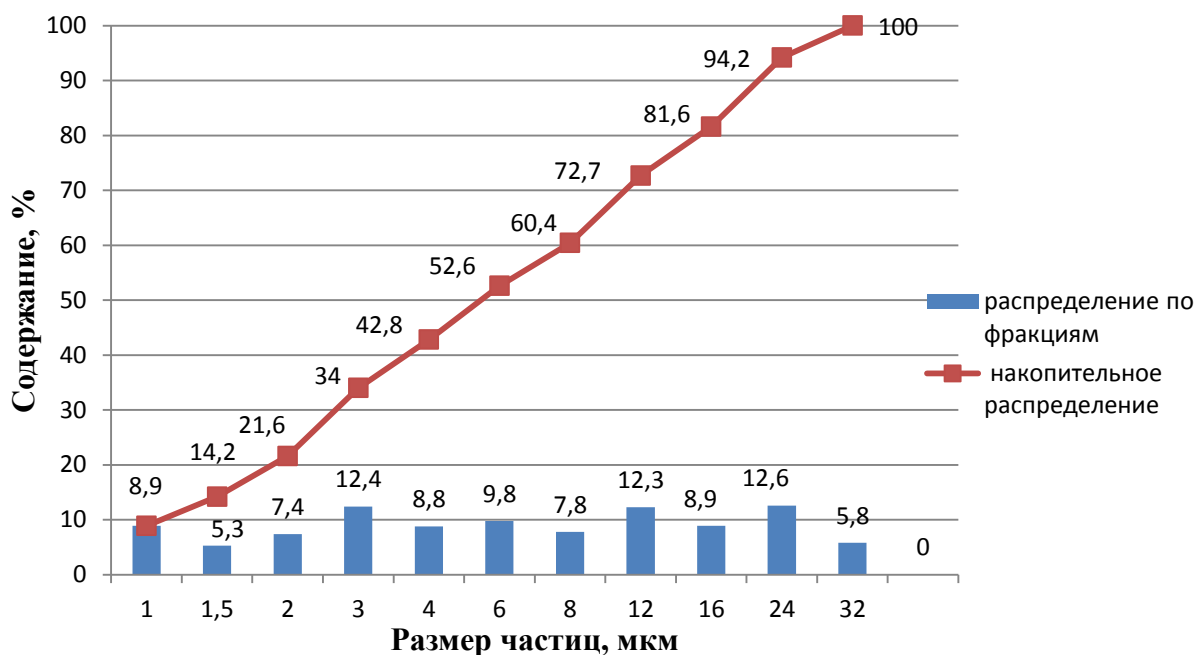


Рисунок 2.7 – Распределение по размерам частиц обогащенного каолина марки КЖФ месторождения «Журавлиный лог»

Таблица 2.3 – Зерновой и химический составы обогащенного каолина марки КЖФ (измеренные в работе и по сертификату поставщика)

Каолин марки КЖФ	Химический состав, мас. %									Зерновой состав, мас. %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п	
Данные по сертификату ТУ5729-090-002845-30-00	46,6	35,3	0,4	0,3	0,4	0,1	0,4	0,1	12,0	d > 10 мкм – 6–8
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	d = 1–10 мкм – 38–42
Измеренные значения в работе	49,2	38,6	0,8	0,6	1,1	0,8	2,0	0,4	14,0	d < 1 мкм – 42–54
	47,4	36,7	0,6	0,4	0,5	0,1	0,5	0,3	14	d = 10–35 мкм – 33,3
										d = 1–10 мкм – 57,7
										d < 1 мкм – 9
										d _{cp} = 5,5 мкм

Микрофотография каолина марки КЖФ (рис 2.8) показывает, что это порошок из агрегатов неопределенной формы, состоящих из большого числа мелких (1–3 мкм) частиц.

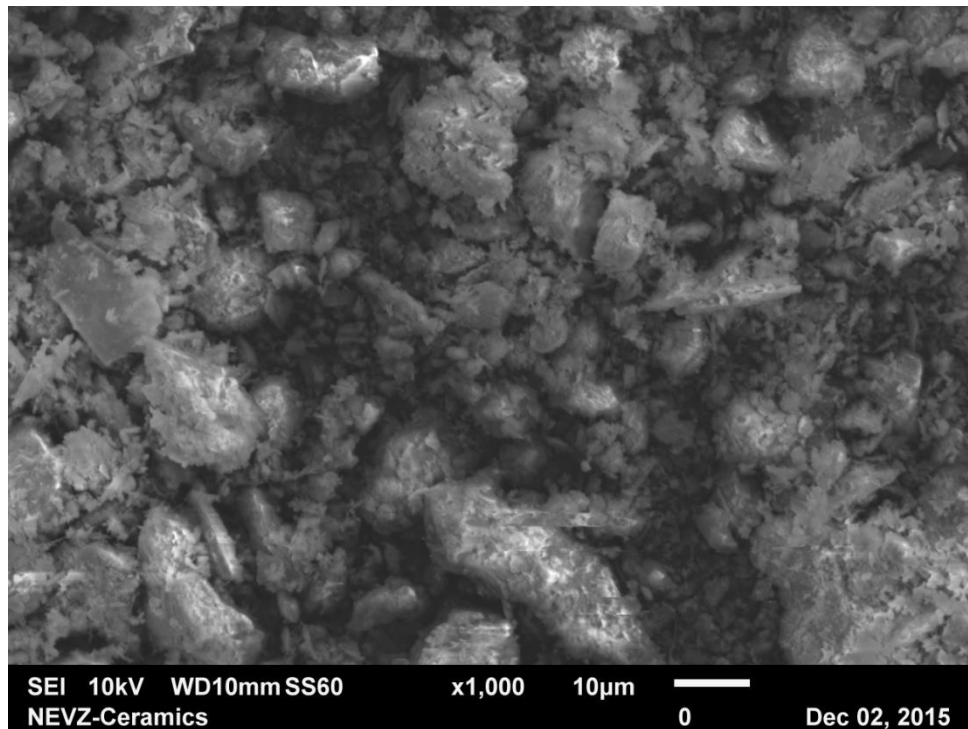


Рисунок 2.8 – Микрофотография каолина. Увеличение 1000^x

Рентгенофазовый анализ исходного каолина марки КЖФ (рис. 2.9) фиксирует основную фазу в виде минерала каолинита ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, PDF 78-1996) и подчиненную – галлуазит (PDF 46-1409).

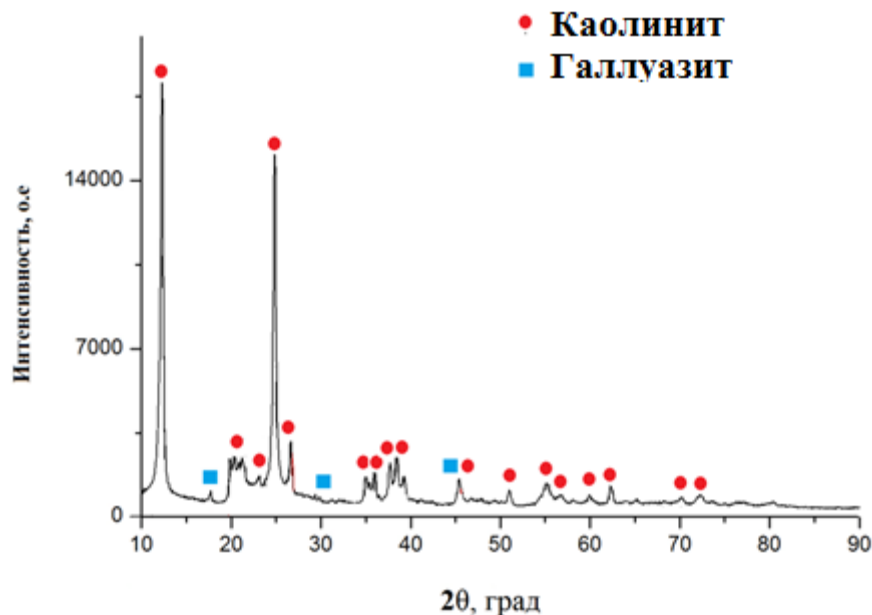


Рисунок 2.9 – Рентгенограмма каолина марки КЖФ месторождения «Журавлиный лог».

2.2.4 Характеристики глиноземистых цементов

В зависимости от условий службы огнеупорного изделия в качестве вяжущего огнеупорной смеси могут быть использованы различные виды цементов, в том числе и высокоглиноземистый цемент.

Высокоглиноземистый цемент отличается по сравнению с другими видами цементов высокой огнеупорностью, малой усадкой при твердении, короткими сроками схватывания и большой прочностью после твердения.

Марки и свойства глиноземистого и высокоглиноземистого цемента нормируются ГОСТ 969-91 «Цементы глиноземистые и высокоглиноземистые». Согласно ГОСТ 969-91 выделяются 4 марки цемента по содержанию в составе Al_2O_3 и CaO (табл. 2.4). Понятие глиноземистый цемент подразумевает содержание в составе Al_2O_3 не менее 35 мас.%. При содержании оксида алюминия более 60 мас.% цемент называют высокоглиноземистым (ВГЦ) и делят на марки ВГЦ-I, ВГЦ-II, ВГЦ-III с количеством Al_2O_3 соответственно 60, 70, 80 мас.%. Важным моментом применительно к огнеупорному производству является тот факт, что для высокоглиноземистого цемента устанавливаются требования по его огнеупорности.

Химический состав глиноземистого и высокоглиноземистого цементов представлен оксидами кальция и алюминия, соотношения между которыми могут колебаться в значительных соотношениях: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 35 \div 80$; $\text{CaO} - 20 \div 65$ мас.%. В качестве постоянных примесей присутствуют SiO_2 , Fe_2O_3 , SO_3 , MgO , TiO_2 , при этом их количество в составе может находиться на уровне 0,5–3,0 мас.% в зависимости от марки цемента. Согласно ГОСТ 969-91 содержание оксидов щелочных металлов натрия и калия – не нормируется, хотя они являются сопутствующими примесями для данного вида сырья. В минеральном составе клинкера ВГЦ преобладает однокальциевый алюминат, который определяет основные свойства вяжущего. Согласно стандарту, наивысшей огнеупорностью (не менее 1750 °C) должен обладать цемент с содержанием Al_2O_3 не менее 80 мас.%.

Наряду с основным минералом в клинкере могут присутствовать и другие алюминаты типа CA_2 , $C_{12}A_7$, а также алюмосиликаты кальция – геленит ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$).

Перспективность использования высокоглиноземистого цемента для получения огнеупорного бетона обусловлена двумя важными его особенностями. Во-первых, в продуктах твердения этого цемента отсутствует гидрат оксида кальция, который при нагреве переходит в CaO , склонный к гашению с водой и приводящий к разрушению материалов; во-вторых, при обжиге изделия между продуктами твердения высокоглиноземистого цемента и наполнителем будут протекать твердофазные реакции, обеспечивающие получение огнеупорного керамического материала с заданными показателями по плотности и прочности.

В России наиболее распространенным является цемент марки ВГЦ-I. Промышленного производства глинозема марки ВГЦ-III не имеется, а изготавливаемый высокоглиноземистый цемент с содержанием Al_2O_3 70 % (марка ВГЦ-II) не соответствует по содержанию примесей требованиям ГОСТ 969-91.

Среди импортных поставщиков высокоглиноземистого цемента с огнеупорностью более 1600 °C и содержанием $Al_2O_3 \geq 70$ мас.% заслуживает внимание цемент фирмы Kerneos (Франция).

Сравнение импортных (Secar-71 и Secar-80) и отечественных марок цемента по ГОСТ 969-91 (табл. 2.4) показало, что качество (по содержанию примесей) и огнеупорность импортного материала выше. В связи с этим в работе использованы ВГЦ французской фирмы.

Таблица 2.4 – Характеристики глиноземистых цементов различных марок (по ГОСТ 969-91 и данным сертификата)

Марка высокоглинозем истого цемента		Химический состав, мас. %								Дисперс- ность	Физико-технические свойства		
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O + Na ₂ O	SO ₃		Прочность при сжатии, МПа	Сроки схватывания, начало/конец	Огнеупорность по конусу, °С
ГЦ	Россия	35	-	-	-	-	-	-	-	Остаток на сите 80 мкм, < 10 %	После 3 сут > 60	Не ранее 0,75 ч Не позднее 10 ч	-
ВГЦ-I		60	32	3,00	< 1,0	< 1,5	< 0,05	-	2,0		После 3 сут > 35	Не ранее 0,5 ч Не позднее 12 ч	1580
ВГЦ-II		70	28	1,50	< 1,0	< 1,0	< 0,05	-	2,0		После 3 сут > 35	Не ранее 0,5 ч Не позднее 15 ч	1670
ВГЦ-III		80	18	0,50	< 0,5	< 0,5	< 0,05	-	0,5		После 3 сут > 25		1750
Secar-71*	Франция	68,7 — 70,5	28,5 — 30,5	< 0,60	< 0,3	< 0,5	< 0,40	< 0,5	< 0,3	Остаток на сите 90 мкм, < 5 %	После 1 сут 40–55	Не ранее 3 ч Не позднее 9 ч	1590–1620
Secar-80*		79,5 — 82,5	16,2 — 17,8	< 0,35	< 0,2	< 0,5	< 0,30	< 0,7	< 0,3		После 1 сут 27–35.	Не ранее 1,5 ч Не позднее 3 ч	1770–1810

* Марки высокоглиноземистого цемента, используемые в работе.

2.2.5 Характеристики высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) марок Secar-71 и Secar-80 (Франция)

Высокоглиноземистый цемент марки Secar-71 рекомендован для применения в составе низкоцементных и ультранизкоцементных высокотехнологичных огнеупорных бетонов, работающих при температурах свыше 1400 °С. Реологические свойства бетонных смесей с использованием Secar-71 позволяют применять все виды укладки смесей, в том числе при заливку и виброуплотнение. Растекаемость пробных масс составляет 90–130 %, водоцементное соотношение составляет от 0,5, сроки схватывания находятся в пределах от 200 (начало) до 500 мин. (завершение). Механическая прочность при сжатии после 24 часов твердения составляет 40–55 МПа. Огнеупорность по конусу – 1590–1620 °С, кажущаяся плотность – 2,90–3,5 г/см³.

ВГЦ марки Secar-80 является высококачественным гидравлическим вяжущим для получения огнеупорной продукции. Благодаря высокому уровню чистоты (низкому уровню содержания кремнезема и оксида железа) это связующее может применяться в огнеупорах, работающих в восстановительных средах. Реологические свойства ВГЦ марки Secar-80 обеспечивают бетону высокий уровень растекаемости при небольшом количестве воды затворения (В/Ц = 0,36). Растекаемость масс – более 30 %, сроки схватывания находятся в пределах от 40 (начало) до 125 мин. (завершение). Механическая прочность на сжатие после 24 часов. твердения составляет 27–35 МПа. Огнеупорность по конусу 1770–1810 °С, кажущаяся плотность – 3,20–3,30 г/см³. Характеристики высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) марок Secar-71 и Secar-80 представлены в табл. 2.5.

На рисунке 2.10 приведена микрофотография ВГЦ марки Secar-80. Морфология порошка Secar-80 схожа с морфологией каолина марки КЖФ и представляет агрегаты неопределенной формы мелкозернистых частиц, размер которых составляет порядка 1 мкм.

Данные РФА высокоглиноземистого цемента марки Secar-80 (рис. 2.11) подтверждают данные сертификата и фиксируют наличие таких соединений, как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, а также соединение $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит).

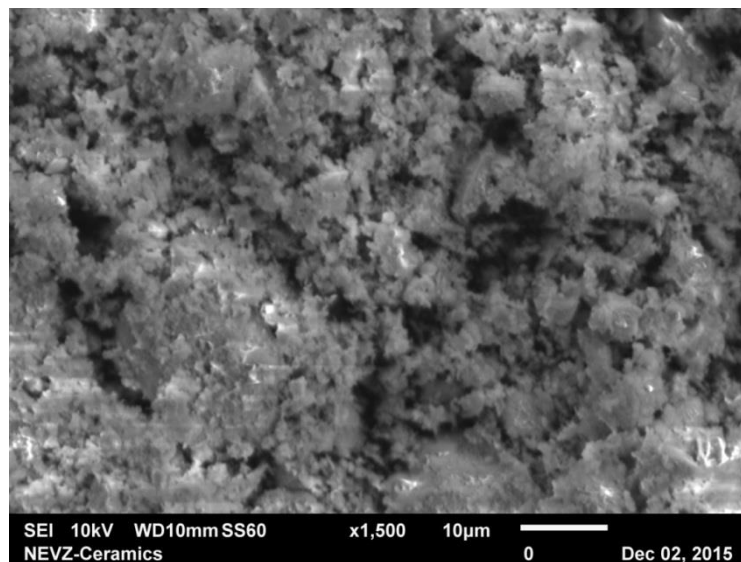


Рисунок 2.10 – Микрофотография ВГЦ марки Secar-80. Увеличение 1500^x.

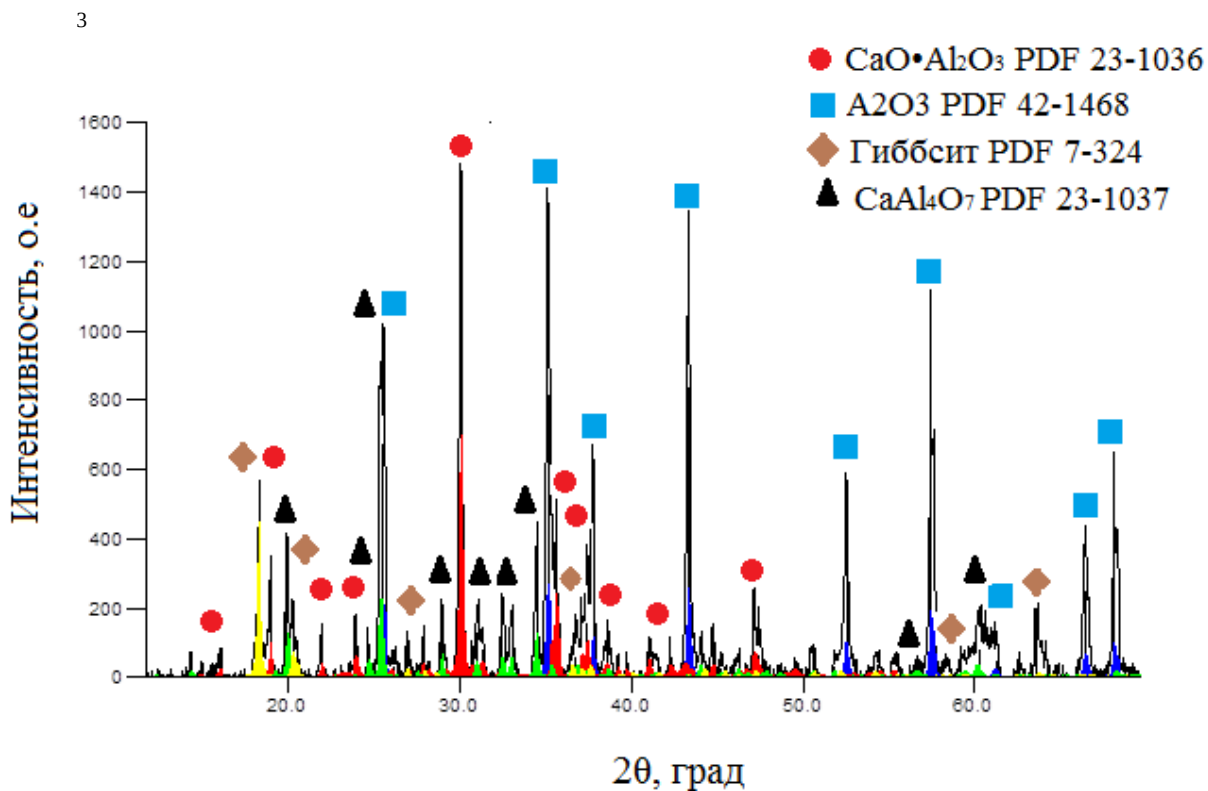


Рисунок 2.11 – Рентгенограмма цемента марки Secar-80

В таблице 2.6 приведены характеристики исходных материалов.

Таблица 2.5 – Характеристики высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) марок Secar-71 и Secar-80 по сертификату поставщика

Марка ВГЦ	Химический состав, мас. %								Минералогический состав	Дисперсность	Реологические свойства	Физико-технические свойства		
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O+Na ₂ O	SO ₃				Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа	Огнеупорность по конусу, С
Secar-71	68,7 – 70,5	28,5 – 30,5	0,2 – 0,6	0,1 – 0,3	< 0,5	< 0,4	< 0,5	< 0,3	Основные фазы: CA, CA2 вторичные фазы: C12A7, α-Al ₂ O ₃	Остаток на сите 90 мкм, % – < 5. Распределение частиц по размеру, % d ₉₀ , мкм – 40–60; d ₅₀ , мкм – 10–20; d ₁₀ , мкм < 10.	Растекаемость через 30 минут, % – 90–130 Водоцементное соотношение В/Ц – 0,5 Сроки схватывания: начало, мин – 200–400 конец, мин – 250–500	2,90–3,05	После 24 ч. 40–55	1590–1620
Secar-80	79,5 – 82,5	16,2 – 17,8	< 0,35	< 0,2	< 0,5	< 0,3	< 0,7	< 0,3	Сновные фазы: CA, CA2, α-Al ₂ O ₃ вторичные фазы: C12A7	Остаток на сите 90 мкм, % – < 5. Удельная поверхность по Блейну, см ² /г. > 8000	Растекаемость через 30 минут, % > 30 Водоцементное соотношение В/Ц – 0,36 Сроки схватывания: начало, мин – 40–90 конец, мин – 55–125	3,20–3,30 Насыпная плотность – 0,7–0,8	После 6 ч. – 1–2; 24 ч – 27–35	1770–1810

Таблица 2.6 –Технические характеристики исходных сырьевых материалов

Материал, ГОСТ, ТУ, марка	Технические характеристики									
	Химический состав, мас.%								Минеральный 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	п.п.п., %		
Юргинский электрокорунд	> 99,0	0,17	0,30	–	–	–	0,3	–	корунд >99	d = 3-6 мм – 21,4; d = 0,5-3 мм – 50,0; d = < 0,5 мм – 28,6
Глинозем ГН	> 99,0	0,08	0,02	–	–	–	0,1	< 0,02	α-Al ₂ O ₃ > 95	dcp = 2,5 мкм
Каолин обогащенный	36,7	47,4	0,59	0,5	0,1	0,4	0,8	14,0	каолинит+ галлуазит – 96, кварц – 4	d > 10 мкм – 10; d = 1-10 мкм – 40; d < 1 мкм – 50
Оксид магния, марка Ч ТУ6-09-4835-82	0,3	0,4			> 98,0	–	0,2	5,0	Периклаз > 95	dcp = 5 мкм
Оксид титана, марка РК ТУ 301-10-020-90	–	0,15	0,1	–	–	> 99,0	–	0,2	Рутил >95 %	100 мкм < 0,2
ВГЦ Secar-71	68,7–70,5	0,2–0,6	0,1–0,3	28,5–30,5	< 0,5	< 0,4	< 0,50		CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2 Al ₂ O ₃	90 мкм < 5
ВГЦ Secar-80	79,5–82,5	< 0,35	< 0,2	16,2–17,8	< 0,5	< 0,3	< 0,70		CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2 Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃	90 мкм < 5

2.3 Методология работы

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, была сформулирована методология исследования, которая заключалась в гипотезе о формировании фрагментарной структуры материала, направленной на замедление распространения трещин в объеме изделия при многократных теплосменах за счет использования тугоплавкого 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, представленная на рис. 2.13

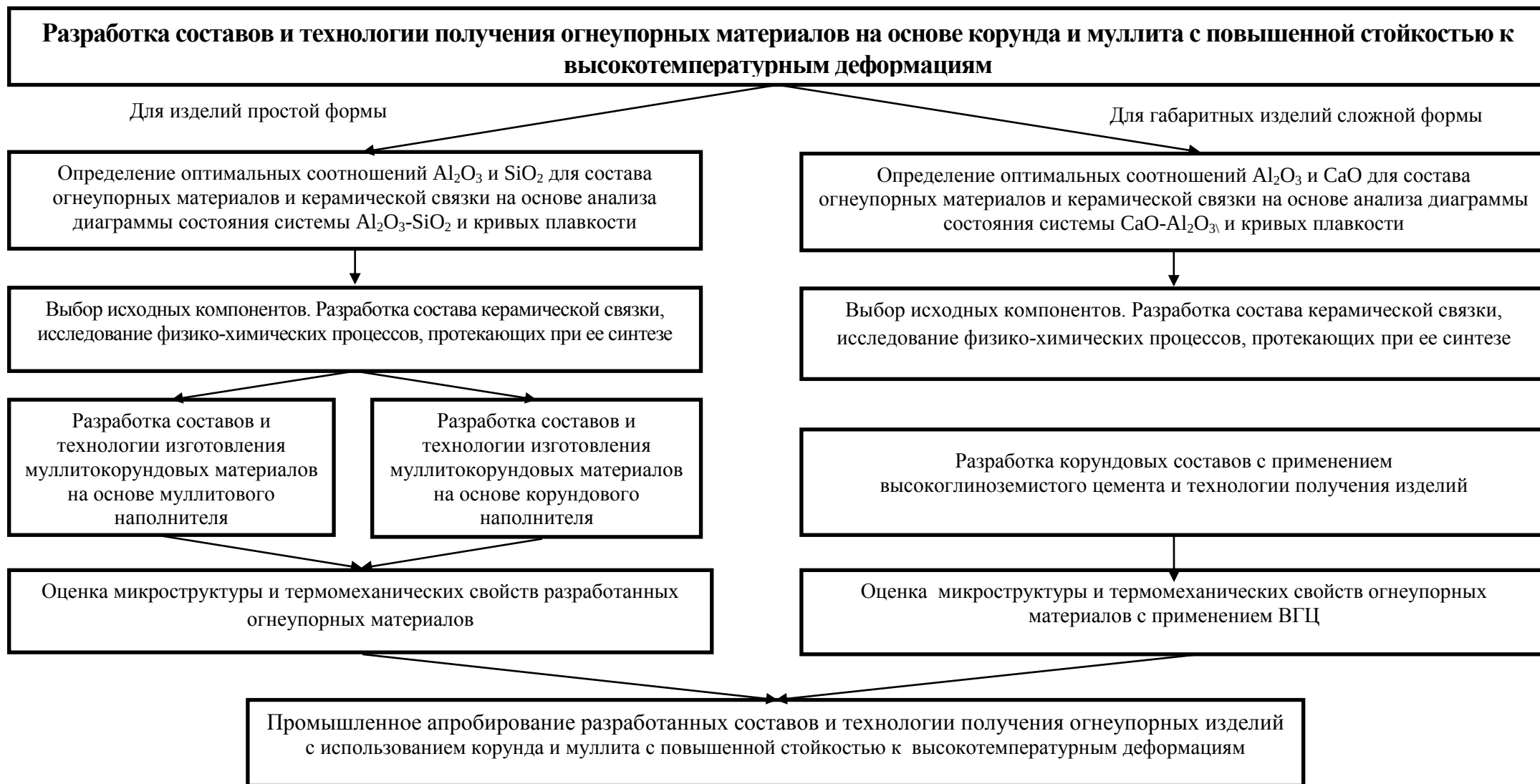


Рисунок 2.13– Структурно-методологическая схема исследования.

Глава 3. Разработка муллитокорундовых огнеупорных материалов

3.1 Физико-химические принципы получения огнеупорной оснастки при производстве технической керамики

Огнеупорные изделия занимают большую часть производимой в России керамической продукции как в количественном, так и денежном выражении. Этот факт обусловлен тем, что огнеупорные изделия широко применяются в отечественной металлургической отрасли в качестве различных футеровок и элементов для разлива и перемещения расплавов металла. В связи с этим российская огнеупорная промышленность направлена на удовлетворение потребностей именно металлургического производства. Главным требованием к огнеупорам в этом случае является их огнеупорность – способность выдерживать температуру расплавленного металла, быть устойчивым к контакту с расплавленным металлом. Особенностью использования огнеупорных изделий в металлургии является наличие различных видов футеровки (страхующих друг друга). Если расплавленный металл проникает за первый слой футеровки, существует второй и обычно третий. Как правило, огнеупорные изделия используются одноразово или с небольшим количеством теплосмен.

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 операциях синтеза материала и обжига изделий. В этом случае к огнеупорным изделиям предъявляются 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, корпуса 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 1600 °С) и, следовательно, повышенные требования к огнеупорной оснастке.

На основании анализа особенностей производства и предъявляемых технических требований к высокотемпературным видам технической керамики, в частности – алюмооксидной, можно сформулировать требования к огнеупорной оснастке, необходимой для изготовления керамических изделий [127 – 129].

Основные требования.

1. Огнеупорность материала должна быть не менее 1700 °С.
2. Огнеупорные изделия должны быть стойким к действию сжимающих и изгибающих усилий при высоких температурах (более 1650 °С), т. е. должны обладать повышенной термомеханической стойкостью.
3. Огнеупорная оснастка должна выдерживать без разрушения и деформаций многократное количество теплосмен (не менее 50 теплосмен) в режиме от комнатной температуры до 1650 °С и более.
4. Материал огнеупорной оснастки не должен вступать во взаимодействие с обжигаемыми изделиями при высоких температурах для исключения их припекания к поверхности оснастки. Поверхность оснастки должна быть ровной, гладкой, без крупных раковин, чтобы не затруднять усадку изделия.
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.

Согласно «двухстадийной» теории разрушения материала, увеличение термостойкости можно добиться двумя путями: увеличивая стойкость материала к возникновению трещин или замедляя их распространение [2].

Из теории «максимальных напряжений», термостойкость выраженная в критериальной форме отношения прочности к напряжению, возникающему при перепаде температур в 1 градус имеет вид:

$$R_{\text{вт}} = \frac{\sigma_{\text{пч}}(1-\mu)}{E\alpha}, \quad (3.1)$$

где $R_{\text{вт}}$ – критерий термостойкости с точки зрения возникновения трещины, $\sigma_{\text{пч}}$ – прочность материала, μ – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости.

По Хассельману, критерий распространения трещин ($R_{\text{рт}}$) имеет вид:

$$R_{\text{рт}} = \frac{E}{\sigma_{\text{пч}}^2(1-\mu)}. \quad (3.2)$$

Видно, что характеристики, влияющие на оба критерия, практически одинаковые, но оказывают различное влияние, в одном случае увеличивая один из критериев, но уменьшая другой и наоборот. Критерий стойкости к распространению трещине находится в большей зависимости от прочности материала ($1/\sigma^2$), чем критерий стойкости к возникновению трещине, который пропорционален σ .

Рассматривая процесс разрушения материала как последовательный процесс возникновения и дальнейшего распространения трещин, общий критерий, отражающий способность материала выдерживать термоциклические нагрузки, в упрощенной форме можно представить произведением критериев стойкости каждого из параметров, при этом он принимает вид:

$$R = R_{\text{вт}} * R_{\text{рт}} = \frac{1}{\sigma_{\text{пч}}\alpha}. \quad (3.3)$$

Учитывая полученное выражение и исходя из приведенных рассуждений, наиболее рациональным является вариант управления

параметром прочности материала, за счет сочетания крупнозернистого наполнителя и мелкозернистой фракции (керамической связки).

Таким образом, для выполнения вышеуказанных требований к огнеупорной оснастке, используемой при производстве технической керамики, необходимо, наряду с использованием богатого научного и технического опыта 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 технологии получения огнеупора с заданным комплексом свойств.

На основании известного в материаловедении положения «состав – технология – структура – свойства» и сформулированных требований 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 и имеют высокие показатели по огнеупорности.

Одним из важных принципов при получении огнеупорной оснастки для производства технической керамики является установление жестких критериев к минеральному, зерновому, химическому составам исходного сырья с минимальным содержанием побочных фаз и легкоплавких примесей [130].

Следующее принципиальное положение относится к проектированию состава шихты огнеупорного материала, которое необходимо осуществлять с использованием сведений по диаграммам состояния систем оксидов, входящих в состав материала, в частности системы: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Наряду с соблюдением принципов по проектированию состава шихты огнеупора и научно обоснованного выбора исходных материалов важным является принцип по формированию заданной структуры материала.

Огнеупорные изделия при производстве технической керамики, как указывалось ранее, подвергаются высокотемпературным и механическим воздействиям, они должны сохранять долговременную работоспособность в течение многократных теплосмен (более 40 циклов) от комнатной температуры до 1650 °С. Поэтому структура черепка такого огнеупора должна представлять собой тугоплавкий кристаллический каркас (матрицу) из плавленных или высокообоженных зерен корунда или муллита (наполнителя) в зависимости от проектируемого состава шихты огнеупора (такие зерна не подвергаются усадочным явлениям). Каркас должен быть скреплен цементирующей тугоплавкой керамической связкой, родственной по природе основному каркасу. Необходимость сочетания кристаллических фаз в виде корунда и муллита в структуре огнеупора обусловлена как химическим сродством этих соединений и высокой огнеупорностью ($T_{пл}$ корунда = 2050 °С, $T_{пл}$ муллита = 1850 °С), так и близостью значений их физико-механических характеристик (КТЛР, модуль упругости, прочность), что предотвращает возникновение экстремальных значений механических напряжений в черепке и тем самым повышает его термомеханическую стойкость.

Важным принципом в формировании черепка огнеупора является получение структуры фрагментарного типа с заданным содержанием пор, поскольку пористая структура может «гасить» зарождающиеся микротрещины и тормозить их распространение по изделию, о чем было сказано в гл. 1. Для большинства огнеупоров пористость колеблется от 15 до 30 %. При более плотной структуре распространение микротрещин увеличивается, а повышенная пористость (более 30 %) приводит к снижению механической прочности огнеупора на изгиб и сжатие.

Создание фрагментарной структуры огнеупора может быть обеспечено за счет применения в шихте полифракционного состава кристаллической составляющей (корунда или муллита) и исходных компонентов керамической связки определенного состава и тонины помола. Поскольку

основное значение связки состоит в надежном скреплении крупных зерен наполнителя с обеспечением фрагментарной структуры черепка, для активации спекания изделий целесообразно применять связку в виде тонкомолотого муллита или синтезированного порошка муллитокорундового состава. Муллитообразование в черепке может быть осуществлено одновременно с процессом обжига огнеупорных изделий, зашихтованных исходными компонентами в виде каолина и глинозема.

При этом за счет объемных изменений в процессе фазообразования может формироваться микротрещиноватая структура черепка, способствующая повышению стойкости огнеупора к термомеханическим нагрузкам.

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 в процессе спекания огнеупора, а наличие примесей – возможность появления жидкой фазы в черепке при эксплуатации огнеупора, что может вызвать деформационные явления в материале. В связи с этим учет данных факторов должен быть научно сбалансированным и оптимизирован для решения конкретной задачи.

Таким образом, на основании предложенных физико-химических принципов при получении качественных, конкурентоспособных на российском и мировом рынках огнеупорных изделий, используемых в качестве оснастки при производстве технической керамики, следует исходить из следующего:

– в качестве структурообразующей матрицы огнеупора должен быть использован электроплавленный корунд или муллит со строго регламентированным зерновым фракционным составом и с минимальным содержанием примесей оксидов железа, щелочных элементов, с исключением металлических включений;

- керамическая связка, скрепляющая скелет кристаллической матрицы по фазовому составу должна быть близкой к составу кристаллической матрицы;

- для интенсификации процессов спекания огнеупоров необходимо обеспечение высокой тонины помола шихты керамической связки и использование эффективных модифицирующих добавок;

- в качестве исходных компонентов для получения керамической связки с учетом анализа отечественной сырьевой базы могут быть использованы глинозем марки ГН бокситогорского комбината и высококачественные сорта обогащенного каолина (например, марки КЖФ месторождения «Журавлиный лог» в Челябинской области);

- технологическая реализация получения огнеупорной оснастки муллитокорундового состава возможна при использовании высокоэффективного помольного оборудования (планетарных, вибрационных, шаровых мельниц), фракционного рассева, эффективного смесительного оборудования для получения пресспорошков, обеспечивающих однородную и достаточно плотную упаковку заготовок, а также оборудования для прессования.

3.2 Модели и роль фрагментарной структуры по приданию огнеупорному материалу необходимых эксплуатационных свойств

Одним из важнейших физико-химических принципов получения огнеупорной оснастки при производстве высокотемпературной технической керамики, как было показано в § 3.1, является формирование в процессе обжига изделий структуры материала фрагментарного типа. С учетом предъявляемых технических требований к огнеупорной оснастке на основе корунда и муллита фрагментарная структура материала должна включать следующие составные элементы, распределенные определенным образом в материале:

- тугоплавкий кристаллический каркас, состоящий из наполнителя в виде плавленных или высокообожженных зерен корунда или муллита, при этом зерновой состав наполнителя должен быть полифракционным;

- тугоплавкую керамическую связку (матрицу), родственную по природе основному каркасу и с минимальным содержанием расплава, которая образуется в процессе обжига изделий и представляет собой одно- или двухфазную смесь из кристаллов муллита, мелкозернистого корунда и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$;

- равномерно распределенные в керамической связке (матрице) мелкие поры с оптимальным их содержанием в материале.

В табл. 3.1 приведены модели структуры составных элементов (кристаллического каркаса и керамической связки) и непосредственно огнеупорного материала муллитокорундового и корундового составов, а также обозначено вероятное их влияние на свойства.

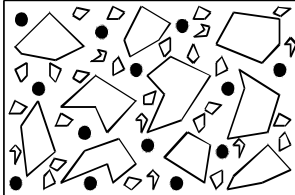
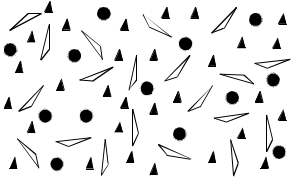
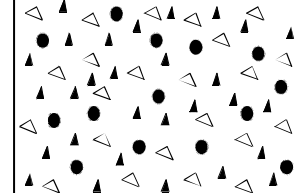
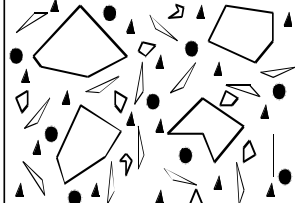
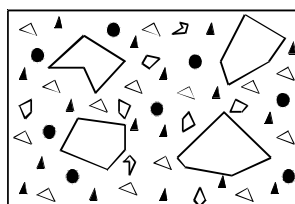
Необходимо отметить, что согласно представленным моделям и прогнозируемому характеру их действия на целевые свойства огнеупора каждый составляющий элемент структуры придает материалу определенную функцию. Так, создание тугоплавкого кристаллического каркаса из инертного, малоусадочного наполнителя – полифракционных зерен корунда или муллита, потенциально должно обеспечить материалу наряду с высокой огнеупорностью повышенную стойкость к термоударам.

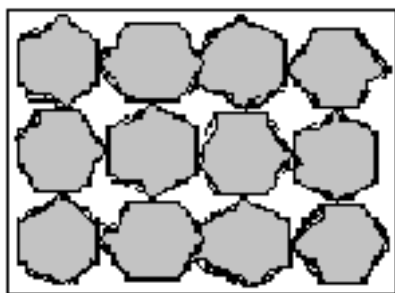
Для увеличения стойкости материала к распространению трещин можно использовать только крупнозернистый наполнитель (рис. 3.1.а). Обожженный материал с таким типом структуры не претерпевает значительных изменений по сравнению с исходным состоянием, характеризуется малой усадкой из-за небольшого количества точек контакта и низкой активностью при спекании (рис. 3.1.б).

При данном типе структуры материала возникающие за счет теплосмен трещины будут распространяться по объему материала с минимальной скоростью.

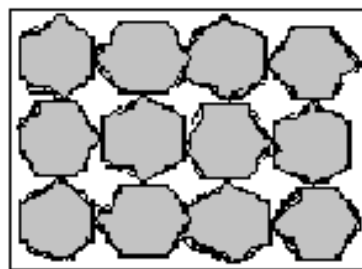
Но изделия, изготовленные только из крупнозернистого наполнителя, будут иметь невысокую прочность и это может оказаться критичным в случае приложения механических нагрузок.

Таблица 3.1 – Модели фрагментарной структуры муллитокорундовых и корундовых огнеупорных материалов

Виды моделей		Прогнозируемый характер действия на свойства
	Модель (1) структуры полифракционного наполнителя без применения керамической связки	Придание материалу высокой термостойкости при малой прочности и нетехнологичности при формовании изделия Снижение высокотемпературных деформаций при умеренной прочности
	Модель (2) структуры керамической связки муллитокорундового состава	
	Модель (3) структуры керамической связки глиноземистого состава (корунд + β - Al_2O_3)	
	Модель (4) структуры муллитокорундового огнеупора	Повышенный уровень термостойкости и снижение высокотемпературных деформаций при умеренной прочности
	Модель (5) структуры корундового огнеупора	
Обозначения:		
		



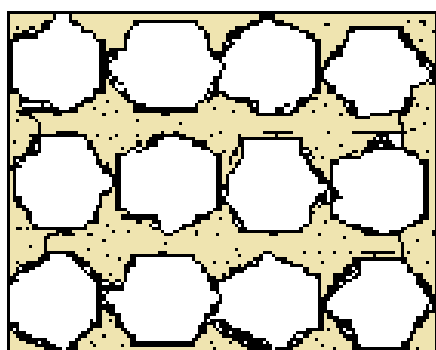
а)



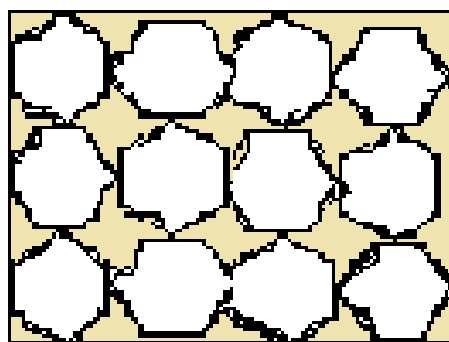
б)

Рисунок 3.1 – Структура материала на основе крупнозернистого наполнителя: а) после формования, б) после обжига.

Следовательно, наиболее рациональным является вариант регулирования предела прочности материала за счет композиции, состоящей из крупнозернистого наполнителя и мелкозернистой фракции (рис. 3.2.б). При обжиге данный материал не будет испытывать значительных уплотнений, сохраняя «общий тугоплавкий каркас» (рис. 3.2.б). Частицы мелкозернистой фракции, активные к спеканию, создадут дополнительные точки контакта между крупными зернами, увеличат прочность связей между ними и материала в целом.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Структура материала на основе комбинации крупнозернистой и мелкозернистой составляющих: а) после формования, б) после обжига.

В этом случае структуру материала можно условно разделить на фрагменты из инертного наполнителя и мелкозернистой керамической связкой. При этом распространение трещин в мелкозернистой составляющей будет тормозиться и останавливаться на крупных зернах и порах.

Следует отметить, что наличие инертных крупных зерен наполнителя позволяет снижать ползучесть материала из-за эффекта армирования мелкозернистой составляющей (матрицы).

Основной функцией керамической связки огнеупорного материала является создание связей между зернами крупнозернистого наполнителя. При этом возможна ситуация, когда на стадии формования изделия создаются контакты между зернами наполнителя и связки (рис 3.3, а), а в процессе обжига, из-за различной активности к спеканию, данный контакт нарушается из-за больших усадочных изменений внутри объема мелкозернистой составляющей (рис. 3.3 б).

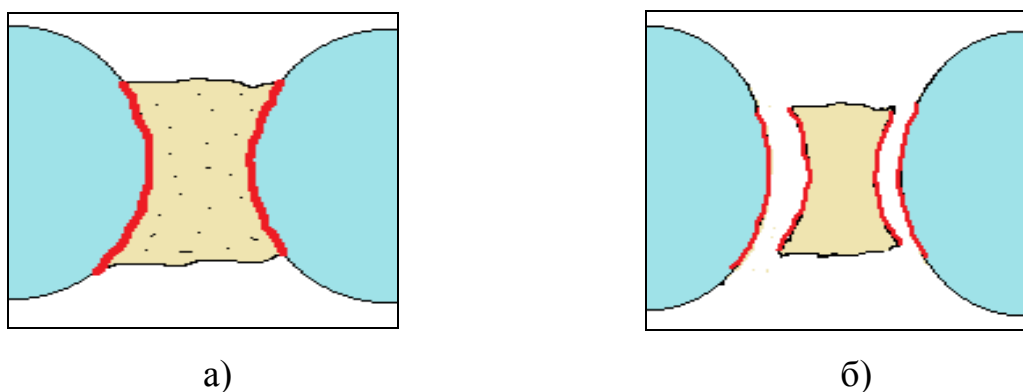


Рисунок 3.3 – Фрагмент структуры материала в области контакта крупное зерно – мелкое зерно – крупное зерно без наличия промежуточной фракции: а) после формования, б) после обжига.

Формирование керамической связки муллитокорундового состава с наличием игольчатых кристаллов муллита и мелкозернистого корунда или глиноземистого состава из мелких зерен корунда и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ должно придать материалу повышенную прочность и необходимую стойкость при воздействии термомеханических нагрузок. В свою очередь, равномерно распределенные поры в матрице материала должны выполнять

блокировочную роль в распространении возникающих трещин при действии механических нагрузок.

Предотвратить нарушение контакта зерен связки с крупными зернами наполнителя можно за счет введения промежуточной более мелкой фракции инертного наполнителя (рис. 3.4.а), частицы которого будут располагаться вместе с керамической связкой между крупными зернами. В процессе обжига изделий мелкая фракция наполнителя будет способствовать уменьшению объемных изменений при спекании керамической связки (рис. 3.4.б).

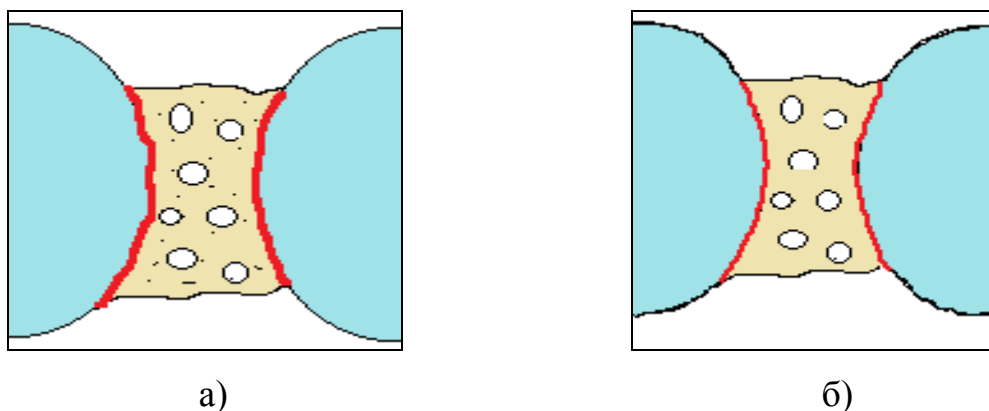


Рисунок 3.4 – Фрагмент структуры материала в области контакта крупное зерно – мелкое зерно – крупное зерно с наличием промежуточной фракции наполнителя: а) после формования, б) после обжига.

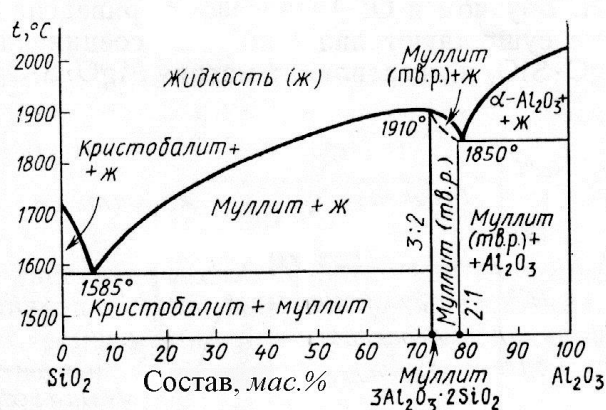
Повышение прочности связи: крупное зерно – мелкое зерно и крупное зерно – крупное зерно будет зависеть от степени припекания мелких зерен к поверхности крупных и от образования контактов между крупными зернами через мелкозернистую составляющую. Эти процессы можно активировать путем увеличения дисперсности мелкозернистой составляющей и за счет введения модифицирующих добавок.

Использование полифракционного состава зерен наполнителя должно способствовать определенной степени уплотнения при формообразовании и увеличению удельной работы разрушения и повышению термостойкости за счет вынужденного ветвления возникающих трещин.

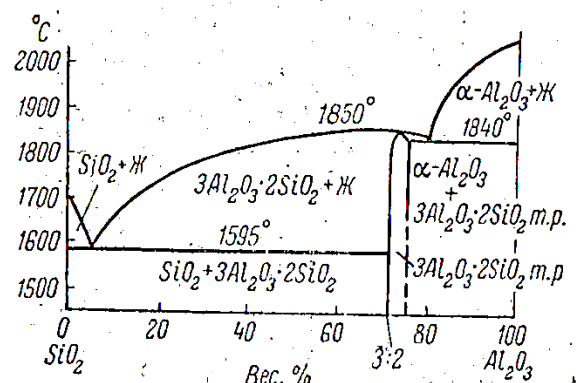
В соответствии с взаимосвязью: состав – технология – структура – свойства применительно к разрабатываемым видам огнеупорных материалов наиболее рациональными моделями фрагментарной структуры является модели 4, 5 (табл. 3.1), реализация которых при проектировании составов и разработке технологии получения на их основе огнеупорных изделий должна обеспечить повышенный уровень эксплуатационных свойств.

3.3 Выбор предпочтительных соотношений компонентов муллитокорундовых огнеупорных материалов

Для алюмосиликатных огнеупоров система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ имеет принципиальное значение, при этом диаграмма состояния системы позволяет анализировать физико-химические процессы фазообразования, плавления, 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 процесс взаимодействия Al_2O_3 с SiO_2 зависит 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. 3.5) [131].



по Торопову-Галахову



по Арамаки-Рю

Рисунок 3.5 – Диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ по Торопову-Галахову и Арамаки-Рю [131]

Согласно данным диаграммам образующийся муллит характеризуется конгруэнтным плавлением и конгруэнтной кристаллизацией расплавов соответствующего химического состава. 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 1840–1850 °С. Область твердых растворов охватывает широкий 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 состояния исходных компонентов в каждом конкретном случае может по разному проявиться и оказать влияние на фазовый состав и 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 образующихся соединений при нагреве шихт до температур > 1450 °С должны выступать $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллит в виде твердых растворов вплоть до температуры 1840–1850 °С. Для стехиометрического состава шихты $\text{Al}_2\text{O}_3 - 72,0$ и $\text{SiO}_2 - 28,0$ мас.% в интервале 1450–1850 °С должен выступать однофазный продукт – муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), и при достижении температуры нагрева 1850 °С (по Арамаки-Рою) или 1910 °С (по Торопову-Галахову) муллит конгруэнтно образует расплав.

На рис. 3.6, 3.7 приведены кривые плавкости построенные по диаграммам состояния Торопова-Галахова и Арамаки-Рою для различных соотношений оксидов алюминия и кремния.

На рис. 3.8 приведены сравнительные кривые плавкости для соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ как 9 : 1 по диаграммам состояния Торопова-Галахова и Арамаки-Рою, из которых видно, что данные по обеим диаграммам являются согласованными и практически одинаковыми.

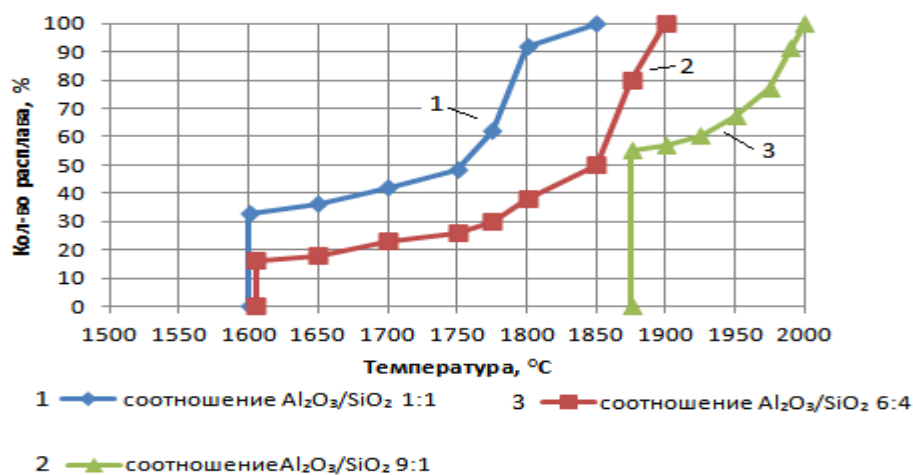


Рисунок 3.6 – Кривые плавкости для различных соотношений Al_2O_3 : SiO_2 (по Торопову-Галахову)

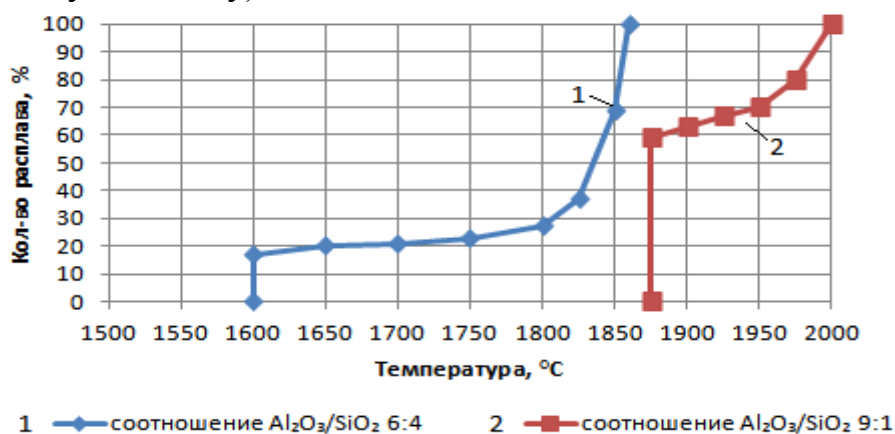


Рисунок 3.7 – Кривые плавкости для различных соотношений Al_2O_3 : SiO_2 (по Арамаки-Рою)

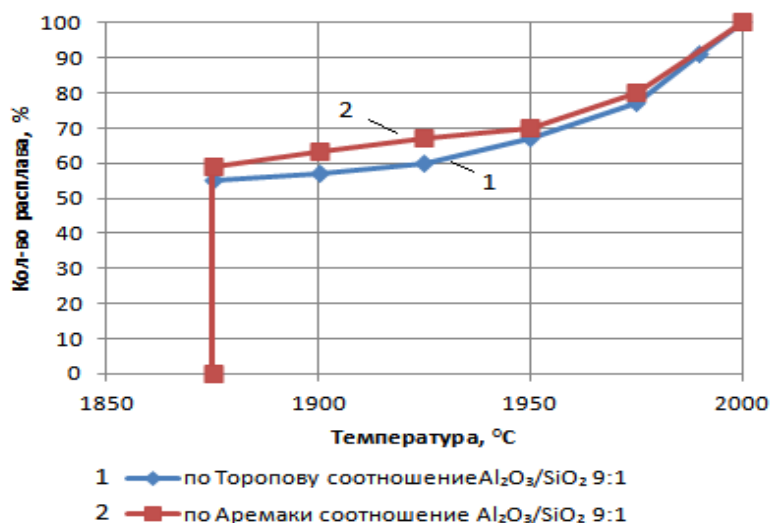


Рисунок 3.8 – Сравнительные кривые расплава для соотношений Al_2O_3 : SiO_2 9 : 1 по данным Торопова-Галахова и Арамаки-Рою

Работоспособность огнеупора с повышенным содержанием Al_2O_3 (более 75 мас.%) в составе шихты потенциально должна быть высокой, поскольку появление жидкой фазы до температуры 1850 °C не имеет места в этой системе (при условии исключения наличия легкоплавких примесей).

Учитывая полифракционный состав огнеупора, следует отметить, что из используемых компонентов наполнитель в виде плавленого корунда или муллита имеет большую химическую инертность по сравнению с компонентами керамической связки (глинозем и каолин), что связано с гораздо более высокой дисперсностью последних.

Таким образом, особое внимание при разработке высокотемпературных огнеупорных составов следует уделять не только общему химическому составу, но и высокодисперсным компонентам керамической связки, которые наиболее активны в процессе нагрева как при спекании огнеупорного изделия, так и при дальнейшей эксплуатации. Принцип отсутствия или минимального содержания жидкой фазы в процессе эксплуатации должен учитываться при разработке состава синтезируемой керамической связки. Согласно ранее приведенному анализу состав керамической связки должен содержать Al_2O_3 более 72,0 мас.% и SiO_2 менее 28,0 мас.% при минимальном содержании легкоплавких примесей.

3.4 Фазовый состав, структура и технические характеристики импортный огнеупорной оснастки

Для подтверждения теоретических заключений по предпочтительному химическому составу огнеупоров целесообразно было изучить и определить особенности структурно-фазового состава огнеупоров импортного производства, которые успешно применяются в настоящее время при производстве алюмооксидных изделий [132, 133].

Представленные в табл. 3.1 сведения о технических характеристиках импортных огнеупоров (по информации фирм-поставщиков и проведенным нами анализам) свидетельствуют, что данные марки огнеупоров относятся к

классу муллитокорундовых огнеупорных материалов с минимальным содержанием примесных оксидов Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O и возможным модифицированием MgO .

В качестве основных эксплуатационных характеристик в сертификатах на продукцию представлены такие свойства, как: максимальная рабочая температура (T_{max}), температура начала деформации под нагрузкой, пористость, кажущаяся плотность, а также, в ряде случаев, – сопротивление тепловому удару (количество теплосмен) и КТЛР в интервале 20–1000 °С. Следует обратить внимание на то, что по данным поставщиков импортных огнеприпасов, с преобладанием корундовой составляющей повышается и их огнеупорность под нагрузкой (марки Suprema ME 901 и Artakor 85, табл.3.1), а также кажущаяся плотность. Пористость огнеупоров колеблется от 16 до 23 %.

Таблица 3.2 - Технические характеристики огнеупоров импортной поставки в производство ОА «НЭВЗ-Керамикс»

Марка огнеупора, фирма- поставщик	Тип изделия	Химический состав по сертификату поставщика, мас. %,						Эксплуатационные свойства по сертификату поставщика					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O + Na ₂ O	T _{max} , °C	Температура начала деформации под нагрузкой, °C	Пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Сопротивление тепловому удару, теплосмен	КТЛР, 10 ⁶ , 1/°C в интервале 20–1000 °C
Suprema ME 901	Плита, стойка	10	89	0,3	–	–	–	1800	> 1670	17	2,95	> 30	–
Artakop 85	Лодочки	14	> 85	< 0,2	0,05	–	0,4	1700	> 1600	16–23	2,65–2,75	–	5,4–5,7
Canrad liphard	Капсель	16,9	82,3	0,13	0,5	0,14	–	1800	> 1670	20,4	2,61–2,7	–	–

Выполненные измерения средней плотности, водопоглощения и пористости импортных огнеупоров (табл. 3.2) подтверждают сертификационные данные поставщиков, при этом отмечается, что в процессе эксплуатации (после 150 теплосмен) имеет место дополнительное уплотнение огнеупора. Для огнеупора стойки значения средней плотности материала ожидаемо выше, чем для огнеупора капсуля.

Таблица 3.3 – Свойства обожженных импортных огнеупоров

Описание образца	Показатели образцов		
	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %
Canrad Iphard Капсель (исходный)	2,61	7,82	20,4
Капсель (после 150 теплосмен)	2,62	6,82	17,9
Suprema ME 901 Стойка, плита (исходный)	2,84	4,70	13,4

РФА материала импортного капсуля (рис. 3.9) свидетельствует, что фазовый состав огнеупора представлен муллитом и корундом с преимущественным содержанием муллитовой составляющей. Наличие шпинельных фаз в материале не обнаружено.

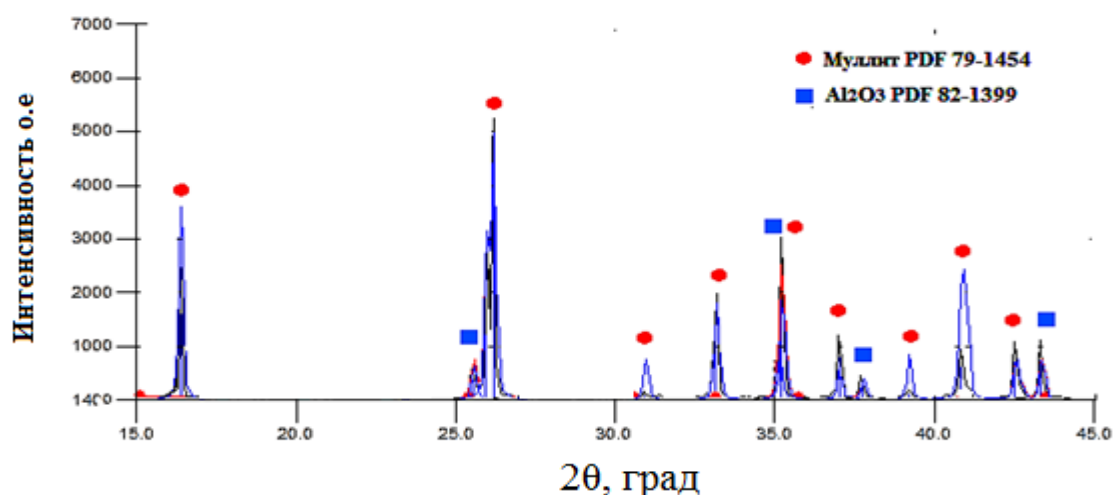


Рисунок 3.9 – Рентгенограмма импортного огнеупора (капсель)

При разделении пробы путем рассева измельченного огнеупора на крупную (> 1 мм) и мелкую фракцию (< 1 мм) РФА фиксирует (рис. 3.10, 3.11): крупнокристаллическая матрица огнеупора представлена

преимущественно муллитом (PDF 73-1253), с небольшим содержанием фаз оксида алюминия (PDF 75-1863) и кварца (PDF 78-121253). Связующее вещество наряду с муллитом (PDF 79-1275) имеет сравнимое количество оксида алюминия (PDF 80-786), что говорит о муллитокорундовом составе.

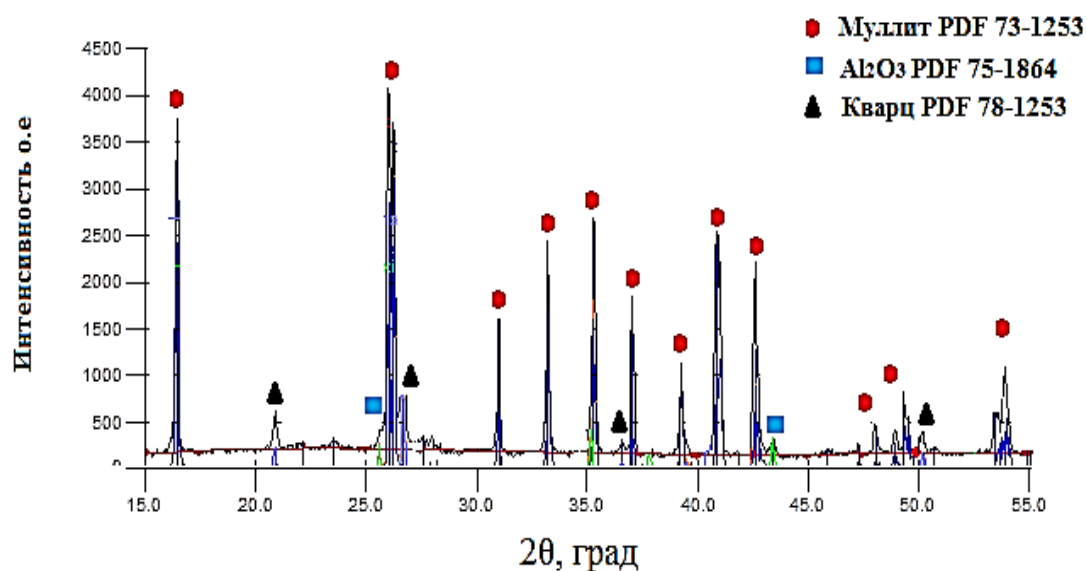


Рисунок 3.10 – Рентгенограмма крупной фракции импортного капсуля

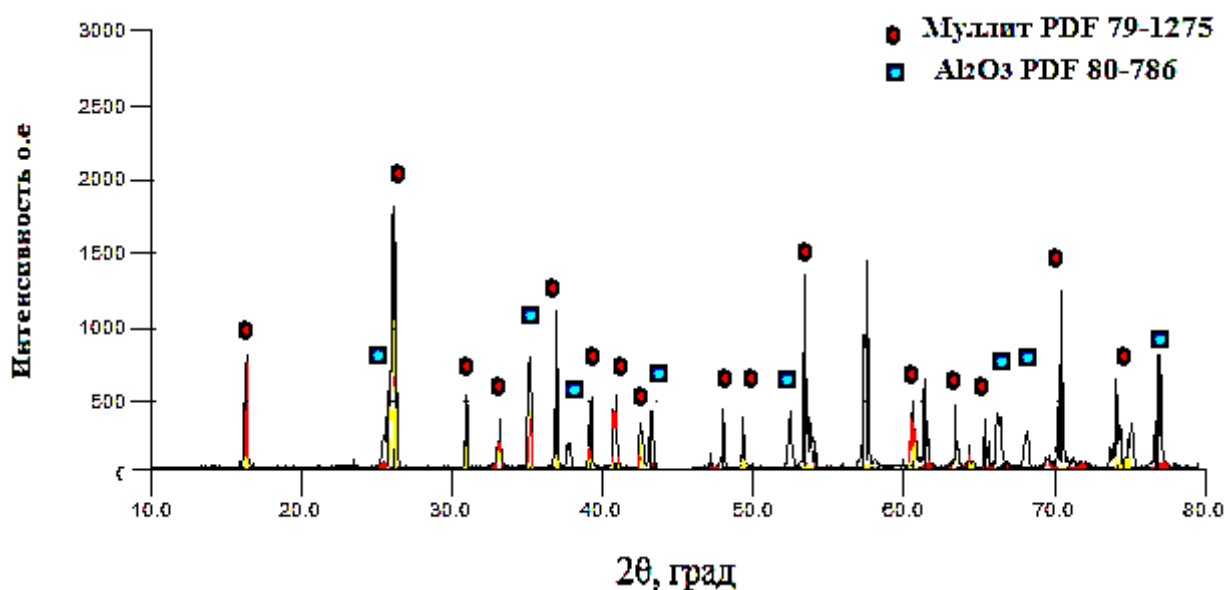


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма мелкой фракции импортного капсуля

Визуальное наблюдение плавления проб показало: проба крупной фракции расплавилась в тигле достаточно быстро и расплав сформировался в виде капсулы, что может свидетельствовать о монофазности пробы. В то же время процесс плавления пробы мелкой фракции оказался более длительным

и требовал большей энергии. Последнее может обусловлено полифазностью материала пробы и заметным наличием высокотемпературного минерала-корунда по сравнению с первой пробой. Оптический анализ аншлифа (рис. 3.12) импортного огнеупора показывает наличие фрагментарной структуры, состоящей из наполнителя (зерен размером до 5 мм) и скрепляющей керамической связки.

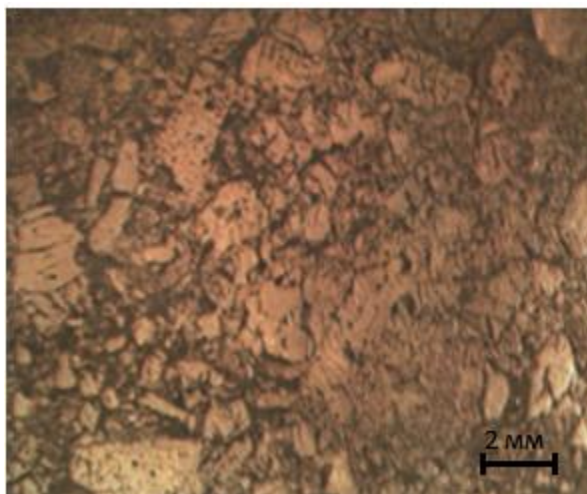


Рисунок 3.12 – Фотография аншлифа импортного огнеупора (капсель) 8^х

Таким образом, на основании изучения структурно-фазовых и технических характеристик (по данным сертификатов и специально выполненным исследованиям свойств) импортных огнеупоров можно заключить:

- соотношение основных оксидов Al_2O_3 и SiO_2 в огнеупоре колеблется в пределах $75\div 85 : 15\div 25$ мас.% с незначительным наличием примесей Fe_2O_3 , CaO , MgO , кажущаяся плотность составляет $2,61\text{--}2,84$ г/см³, водопоглощение $4,70\div 7,82$ %, открытая пористость – $13,4\div 20,4$ %;

- фазовый состав импортного капселя представлен муллитом и корундом, с преобладанием интенсивностей дифракционных максимумов для муллита; РФА выявляет для крупной фракции в качестве основной фазы муллит, а для керамической связки – муллит и корунд;

- оптический анализ структуры импортного капселя свидетельствует, что армирующая матрица огнеупора представлена крупными (от 1 до 5 мм) кристаллами (вытянутой формы) с объемным содержанием от 25 до 40 %,

которые сцементированы мелкозернистой (до 0,5 мм) корундомуллитовой связкой.

Полученные сведения о структурно-фазовом составе импортных огнеупоров, успешно применяемых для производства технической керамики, дополнительно подтверждают основные принципы получения огнеупорных изделий с высокими эксплуатационными характеристиками при высоких температурах, а анализ диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ позволил оценить предпочтительный химический состав разрабатываемых огнеупоров.

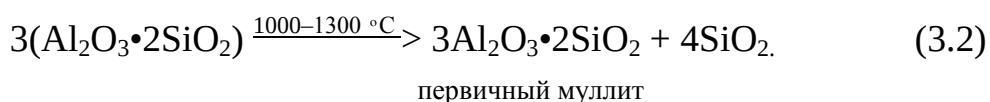
3.5 Физико-химические процессы, протекающие при синтезе муллитокорундовой керамической связки

Учитывая инертность при спекании и эксплуатации наполнителя (электрокорунда или плавленного муллита), разработка состава керамической связки, обеспечивающей скрепление зерен наполнителя в огнеупорном изделии, является ключевым элементом разработки огнеупорных составов.

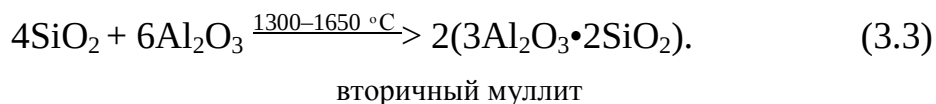
Для синтеза связующего вещества (керамической связки) в качестве компонентов выступали глинозем и каолин.

Синтез керамической связки производился на основе отечественного сырья. В качестве муллитообразующего компонента применялся обогащенный каолин марки КЖФ месторождения «Журавлиный Лог» (Челябинская область). Глинозем использовался марки ГН с содержанием $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более 95 мас. %.

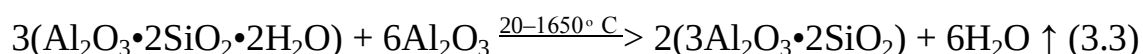
Количественный компонентный состав керамической связки выбирался в предположении, что при нагревании каолина его алюминатная составляющая полностью вступает в реакцию образования муллита по схеме:



Для связывания образовавшегося свободного кремнезема и получения вторичного муллита необходимо дальнейшее повышение температуры до 1600-1650 °С и введение технического глинозема для протекания реакции



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



количественно соотношение каолина : глинозем должно быть как 55,8 : 44,2 мас.%. Фактически выход муллита по представленным реакциям может быть иным, поскольку это зависит от многих факторов – температуры, времени выдержки при максимальной температуре, дисперсности исходных компонентов и др.

Рассчитанное по представленным схемам количественное соотношение каолина и глинозема предполагает образование стехиометрического состава муллита (с содержанием Al_2O_3 – 72 мас.%, SiO_2 – 28 мас.%). При рассмотрении диаграммы состояния Al_2O_3 – SiO_2 данный состав лежит на границе двух областей с температурами образования жидкой фазы 1585–1595 и более 1850 °С. Естественно, реализация данного состава является не целесообразной, поскольку наличие примесей может привести к тому, что реальный химический состав смеси каолина и глинозема окажется в более легкоплавкой области, а это негативно отразится на эксплуатационных характеристиках разрабатываемых огнеупорных составов.

По факту экспериментальные шихтовые составы взяты с избытком глинозема в соотношении глинозем : каолин как 64 : 36 (1,8 : 1) с целью получения керамической связки муллитокорундового состава.

Исследования физико-химических процессов, протекающих при нагреве смеси глинозема, каолина, проведены методами термического и рентгенофазового анализов.

На рисунке 3.13 приведены термограммы смеси глинозема и каолина.

Согласно термограммам (ДСК и ТГ) для шихты характерно наличие двух эндоэффектов (при температурах ~ 100 и $516,8\text{--}520,9$ °С), которые связаны с удалением адсорбированной влаги порошком (~ 100 °С) и началом разложения каолина ($516,8\text{--}520,9$ °С). Имеется четко выраженный экзоэффект при температуре ~ 994 °С, который зафиксирован в узком интервале температур и характерен для каолинита и обусловлен образованием из метакаолина алюмокремниевой шпинели, из которой при повышении температуры образуется муллит.

Кривая ТГ свидетельствует о том, что потери массы шихты плавно происходят до интервала температур $432,1\text{--}464,1$ °С, с последующим резким увеличением до температур $589,5\text{--}601,1$ °С. Основные потери массы происходят в интервале $589,5\text{--}601,1$ °С и составляют $3,00\text{--}3,35$ %. Общие потери массы при нагреве не превышают $4,5\text{--}5,0$ %. Основная доля потерь массы шихты при нагреве связана с процессами разложения каолина.

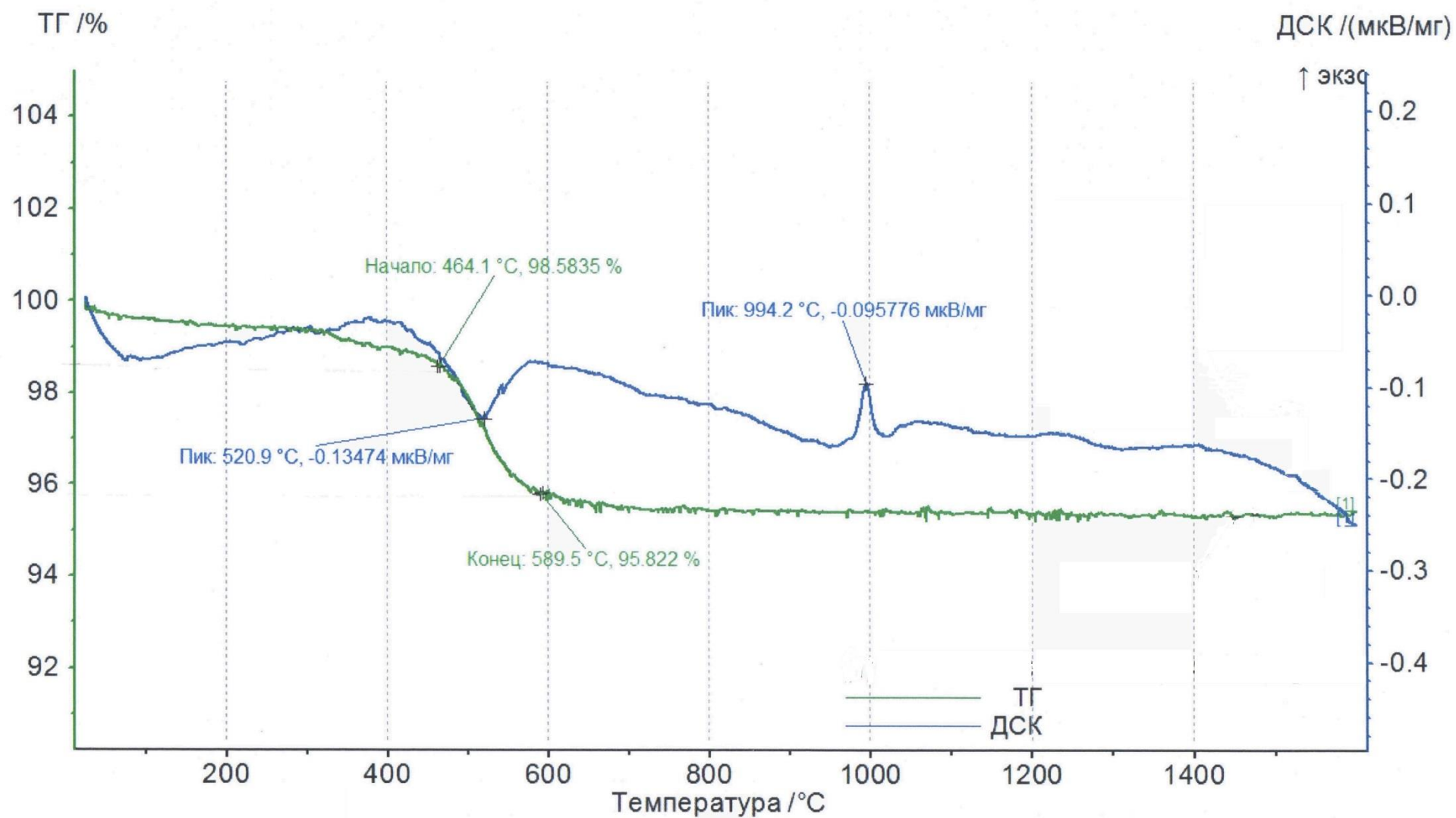


Рисунок 3. 13 – Термограмма шихты глинозема и каолина в соотношении 1,8 : 1

Для подтверждения предположения о том, что основные эндо- и экзоэффекты смеси обусловлены процессами разложения и фазообразования при нагреве каолина, проведен термический анализ исходного каолина при тех же условиях (нагрев до 1600 °С в воздушной среде). Результаты анализа приведены на рис. 3.14.

Сравнение термограмм исходного каолина и смеси каолина с глиноземом свидетельствует о том, что эндоэффект в диапазоне 100 и 516,8–542,1 °С, а также экзоэффект при температуре 993,0–994,0 °С обусловлены именно процессами, протекающими в каолине.

Потери массы для исходного каолина составили 13,88 мас. %, основная часть потерь происходит в интервале температур 421,1–703,1 °С. Эта динамика потерь каолина коррелирует с термограммой смеси каолина с глиноземом.

При дальнейшем нагревании каолина и смеси каолина с глиноземом шихты огнеупора более 1000 °С явно выраженных эффектов не фиксируется.

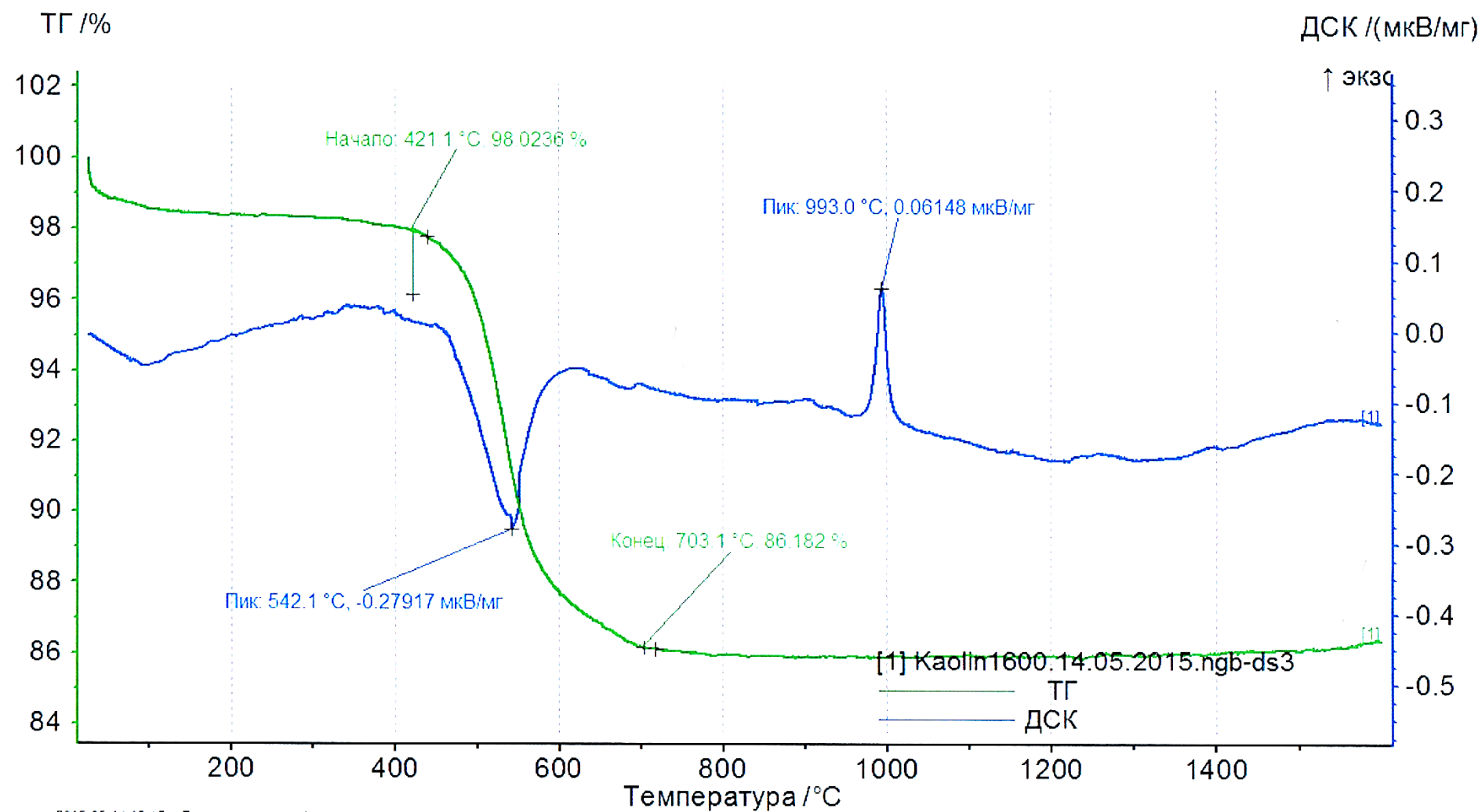


Рисунок 3.14 – Термограмма каолина марки КЖФ

Для выявления фазового состава продуктов после нагрева до 1050 °С смеси каолина с глиноземом и исходного каолина выполнен рентгенофазовый анализ (рис. 3.15, 3.16).

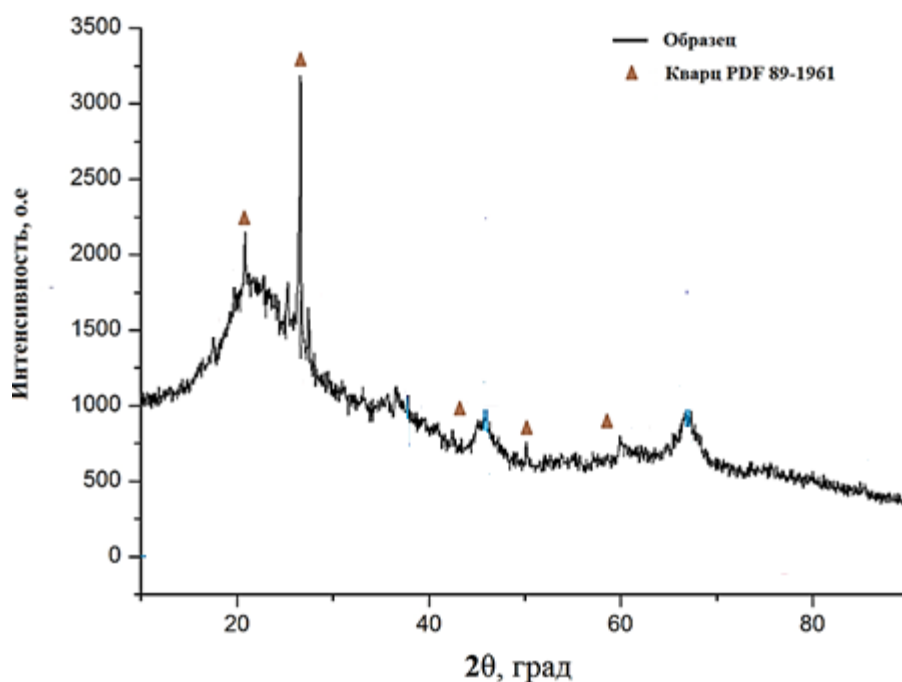


Рисунок 3.15 – Рентгенограмма каолина после нагрева при 1050 °С

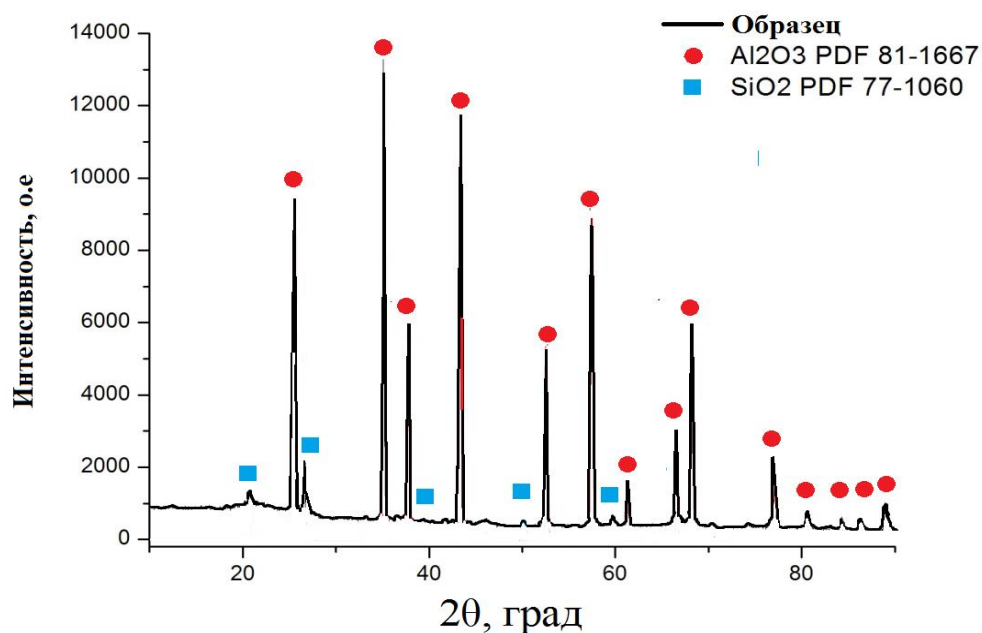


Рисунок 3.16 – Рентгенограмма смеси каолина с глиноземом после термообработки при 1050 °С.

Результаты рентгенофазового анализа каолина подтвердили, что характерная температурная точка 993–994,2 °С, определенная при термическом анализе, не связана с образованием муллита, а характеризует процесс разложения каолина с образованием слабо закристаллизованного соединения типа $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Добавка технического глинозема к каолину не приводит к образованию муллитовой фазы при нагреве до температуры 1050 °С. В целом, полученные результаты, подтверждают данные [2, 5, 7, 15], авторов которые также не связывают температурный интервал 900–1000 °С с образованием муллита.

Отсутствие явно выраженных термических эффектов в интервале 1000–1600 °С свидетельствует, что процесс формирования структуры муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) происходит в широком интервале температур.

Рентгенофазовый анализ шихты из смеси глинозема и каолина после термообработки при температуре 1650 °С выявляет наличие трехфазного продукта, состоящего из муллита, корунда и кварца (рис. 3.17).

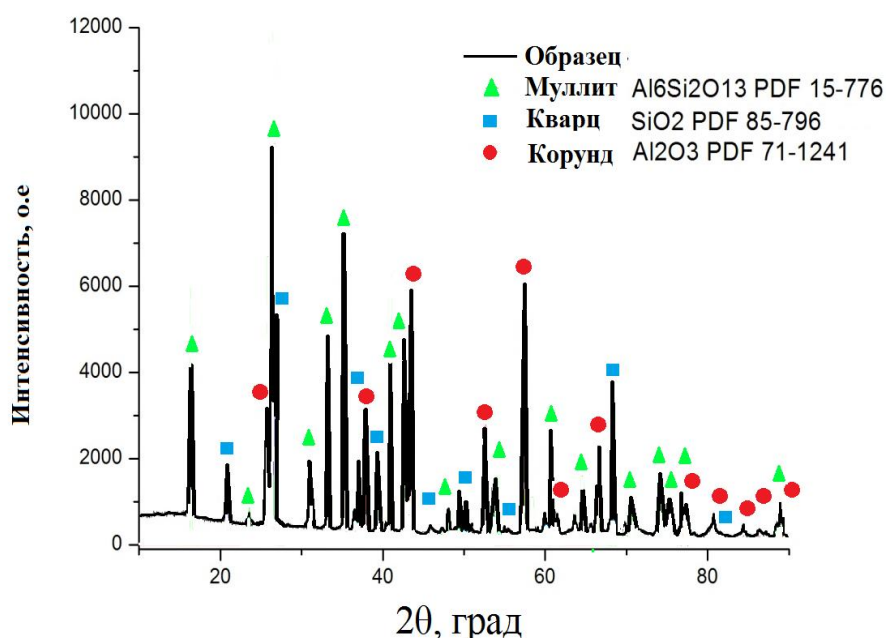


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма смеси глинозема и каолина после термообработки при 1650 °С

Наличие свободного кремнезема (кварц), свидетельствует о неполном связывании высвободившегося при разложении каолина оксида кремния с глиноземом.

Это могло быть обусловлено малой активностью исходного глинозема марки ГН из-за его крупнозернистого состояния и наличия агломератов. Анализ гранулометрического состава исходного глинозема ГН (гл. 2) показал, что размер частиц глинозема крупнее заявленного в сертификате.

Для придания глинозему марки ГН тонкодисперсного состояния произведен его помол в шаровой мельнице при соотношении материал : шары равном 2 : 1 . Наиболее эффективное измельчение происходит в первые 8–10 часов помола, когда основная доля частиц $> 95 \%$ приобретает размер менее 5 мкм (табл. 3.4, рис. 3.18). Увеличение длительности помола до 20 часов слабо влияет на дальнейшее повышение дисперсности, при этом происходит агрегация частиц и прилипание материала к стенкам мельницы.

Таблица 3.4 – Характеристика глинозема марки ГН после помола в шаровой мельнице по результатам лазерной гранулометрии

Время помола, ч	Зерновой состав, %					Удельная объемная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$
	До 2 мкм	До 10 мкм	До 30 мкм	До 65 мкм	Более 65 мкм	
0	4	20	50	90	10	0,74
5	10	30	62	92	4	1,3
8	35	93	100	—	—	3,8
10*	41	98,6	100	—	—	4,3
20	52	100	—	—	—	5,2

* Оптимальное время помола

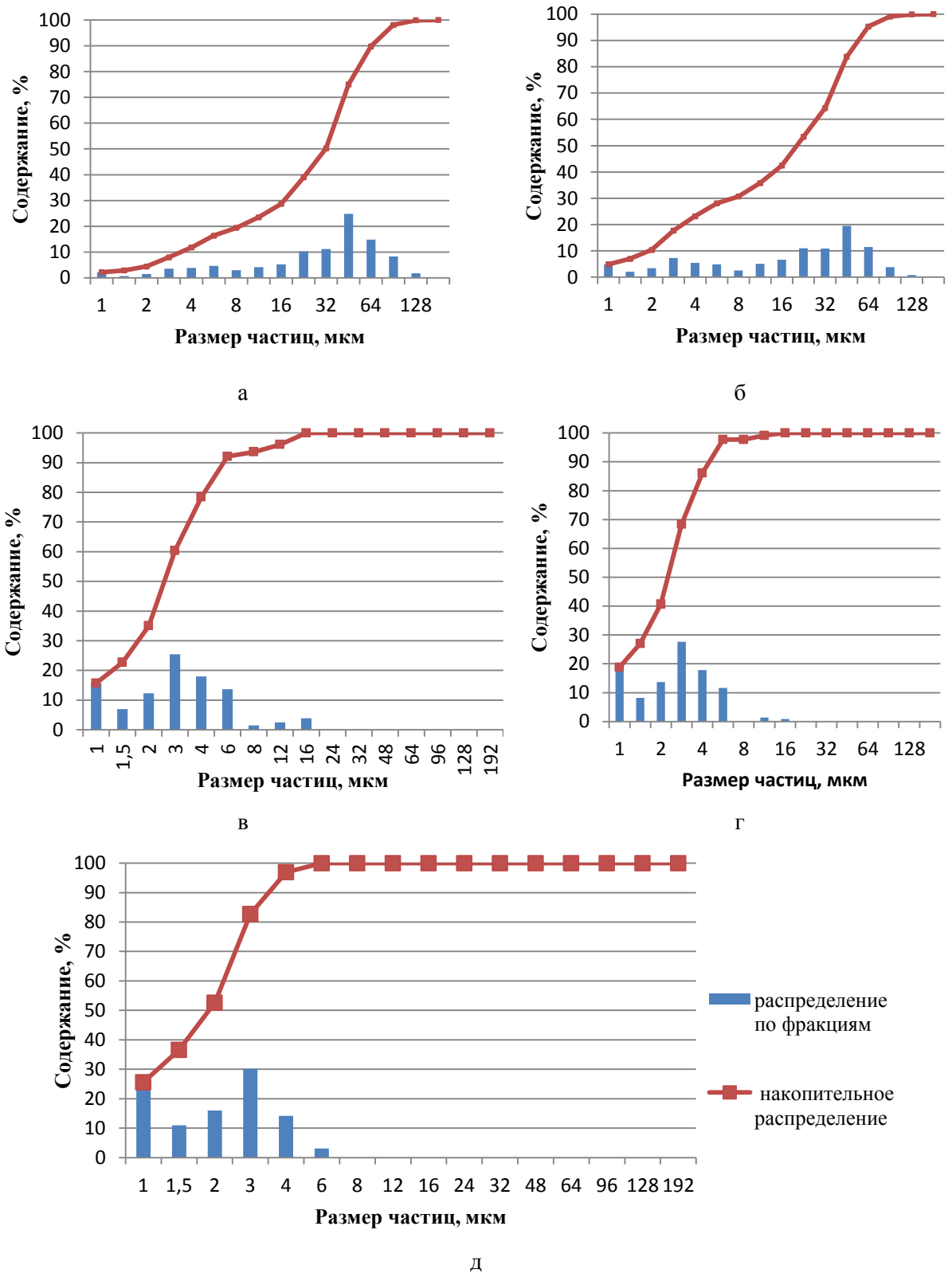


Рисунок 3.18 – Распределение частиц по размерам глинозема марки ГН по результатам лазерной гранулометрии: исходное состояние (а), после 5 ч. помола (б), после 8 ч. помола (в), после 10 ч. помола (г), после 20 ч. помола (д)

На рис. 3.19 представлены результаты рентгенофазового анализа смеси измельченного глинозема и каолина в том же соотношении (64 : 36), что и

для не измельченного глинозема, после термообработки при 1650 °С с выдержкой 1,5 часа.

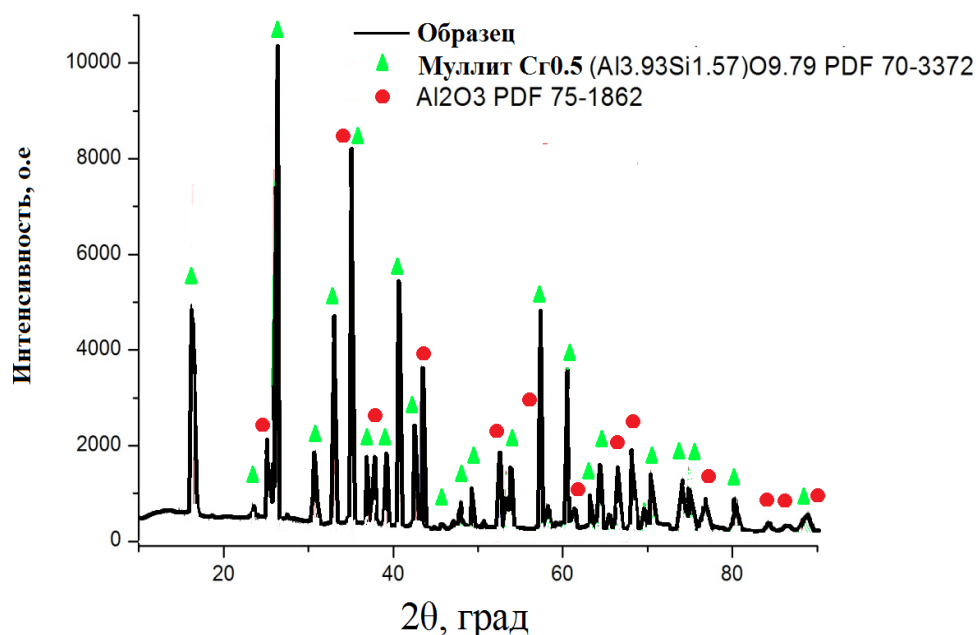


Рисунок 3.19 – Рентгенограмма смеси тонкоизмельченного глинозема и каолина после термообработки при 1650 °С

Согласно рентгенофазовому анализу наличие свободного оксида кремния в синтезированном продукте не обнаруживается.

Таким образом, дисперсность глинозема при синтезе муллитокорундовой связки оказывает большое влияние на процессы образования муллита при взаимодействии его с высвобождающимся при разложении каолина оксидом кремния. В связи с этим операция подготовки (помола) исходного глинозема является важной стадией в технологии получения высокотемпературных огнеупорных изделий.

3.6 Разработка муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

Основными компонентами шихты этой группы огнеупоров являлись: электроплавленный муллит с заданным полифракционным составом, формирующий кристаллический каркас фрагментарной структуры, и смеси

каолина месторождения «Журавлиный Лог» с глиноземом марки ГН, создающие при нагреве керамическую связку муллитокорундового состава мелкозернистого строения [134]. Исходный глинозем предварительно измельчался до тонины помола со средним размером частиц менее 2–4 мкм. Поскольку чистого полифракционного отечественного плавленного муллита в России не имеется, в качестве тугоплавкого наполнителя использовался бой 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. После дробления использованных капсул фракционный состав боя имеет следующие показатели: крупная фракция (размер зерен 2–5 мм) – 28; средняя (0,45–2,0 мм) – 47; мелкая (меньше 0,45 мм) – 25 мас. %.

Компонентный и химические составы экспериментальных огнеупорных материалов по данным рентгенофлуоресцентного анализа приведены в табл. 3.5, 3.6.

Таблица 3.5 – Составы экспериментальных муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

№ шихты	Состав шихты, мас. %				Соотношение: армирующая матрица : связка, мас. %	
	Бой капсул	Глинозем марки ГН	Каолин	Добавка MgO сверх 100 % мас. %	Матрица	Связка
К	100	-	-	-		
1	30	44,7	25,3	1,0	30	70
2	50	25,0	25,0	-	50	50
3	50	32,0	18,0	-	50	50
4	50	32,0	18,0	1,0	50	50
5	70	19,1	10,8	1,0	70	30
6	50	32,0	18,0	2,0	50	50
7	50	32,0	18,0	0,5	50	50
8*	52	32,0	18,0	1,0	52	48

* Каолин предварительно обожжен при температуре 1200 °С

Таблица 3.6 – Химические составы экспериментальных муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

№ шихты	Химический состав, мас.%						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
К	78,54	20,51	0,21	0,11	0,63	-	-
1	81,71	15,70	0,18	0,16	1,65	0,49	0,11
2	75,90	22,41	0,20	0,16	0,66	0,53	0,14
3	81,32	17,74	0,15	0,15	0,28	0,26	0,10
4	80,23	17,38	0,15	0,15	1,66	0,31	0,12
5	79,04	18,75	0,12	0,14	1,56	0,27	0,12
6	79,62	17,33	0,15	0,15	2,34	0,28	0,13
7	81,12	17,60	0,15	0,15	0,59	0,31	0,08
8	80,18	17,85	0,17	0,15	1,21	0,31	0,13

Армирующая матрица огнеупора (наполнитель) формировалась зернами плавленного муллита разных фракций (крупная фракция от 2 до 5 мм и средняя фракция от 0,45 до 2,0 мм, при соотношении фракций 3 : 1), полученных путем рассева измельченного боя огнеупора-капселя по истечении срока службы. Фракция размером менее 0,45 мм (мелкая фракция) в экспериментальных составах не использовалась. Расчет компонентного состава шихты осуществлялся исходя из приведенного в табл. 3.4 количественного соотношения (мас.%) армирующей матрицы и связующего вещества.

Контрольный состав шихты (К) состоял из раздробленного боя импортного огнеупора-капселя при соотношении фракций: крупная – 30, средняя – 40, мелкая – 30 мас. %.

Подготовка шихт шихт осуществлялось механическим смешением в Z-образном смесителе первоначально мелкозернистых компонентов (глинозема и каолина или мелкой фракции боя) с последующим тщательным перемешиванием с грубозернистой муллитовой составляющей. В качестве технологического связующего при приготовлении пресспорошков применялся 8–10 %-й водный раствор поливинилового спирта в количестве от 8 до 10 % по массе шихты.

Образцы (цилиндры $d = 35$ мм, $h = 20$ мм) прессовались из пресспорошков при давлении 80–100 МПа.

Обжиг образцов осуществлялся в туннельной печи при максимальной температуре 1650 °С и выдержкой 1,5 часа (рис. 3.20).

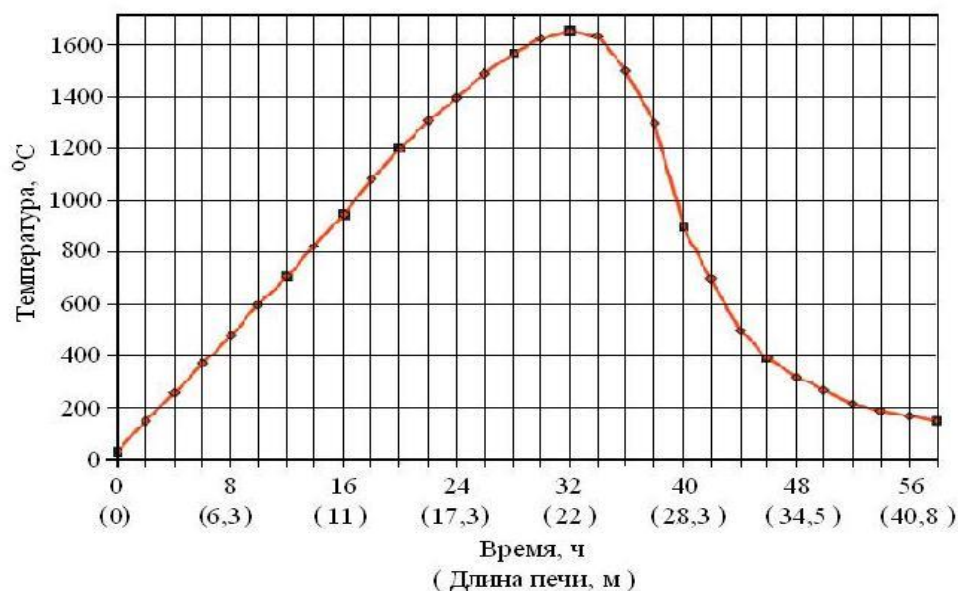


Рисунок 3.20 – Температурный режим обжига образцов в туннельной печи Wistra 3

Анализ обожженных образцов показал (табл. 3.7), что усадка образцов, изготовленных целиком из боя импортного огнеупора (состав К), практически нулевая, что наряду с низкой прочностью объясняется отсутствием активной к спеканию тонкодисперсной связки. Наибольшей усадкой обладали образцы состава 1 с наименьшим содержанием боя (30 мас.%). Образцы состава 2 с уменьшенным содержанием глинозема имели наименьшую усадку, так же как образцы с содержанием боя 70 мас.% (состав 5). Введение добавки MgO и увеличение ее содержания (от 0,5 до 2,0 мас.%) оказывает влияние на усадку и прочностные показатели образцов 4, 6, 7 при одинаковом соотношении основных компонентов что говорит об активизации процессов спекания и упрочнении, как самой керамической связки, так и ее сцеплении с зернами наполнителя.

Предварительная термообработка каолина при температуре 1200 °С существенно снизила усадочные явления и прочность образцов (состав 8) в

отличие от образцов на основе исходного обогащенного каолина. Данный факт говорит о том, что процессы уплотнения активнее протекают в материале с активированным в процессе разложения каолином.

Таблица 3.7 – Свойства образцов муллитокорундовых образцов на основе муллитового наполнителя после обжига при температуре 1650 °С

№ состава	Показатели образцов					Огнеупор- ность, °С
	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопо- глощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %	Прочность на сжатие, МПа	
К	2,39	11,5	27,6	-0,5	5	Более 1700
1	2,88	4,3	12,5	6,6	133	
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	2,67	7,3	19,6	1,2	25	
6	2,49	9,9	24,7	3,6	92	
7	2,72	6,6	18,0	2,0	53	
8	2,66	7,1	18,8	0,5	32	

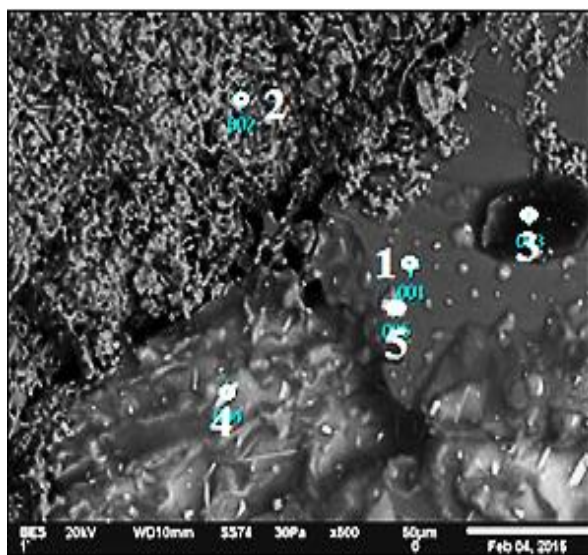
Прочностные характеристики образцов отражают структурные различия экспериментальных составов огнеупоров, а именно: наибольшей прочностью обладали образцы состава 1 (с наименьшим содержанием крупных зерен), прочность при сжатии составила 133 МПа. Достаточно высокая прочность наблюдалась у образцов состава 3, 4, 6 (69–90 МПа). Образцы с повышенным содержанием крупнозернистого наполнителя обладали пониженной прочностью на сжатие.

На рис. 3.21 и в табл. 3.8 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) муллитокорундовых образцов разных составов.

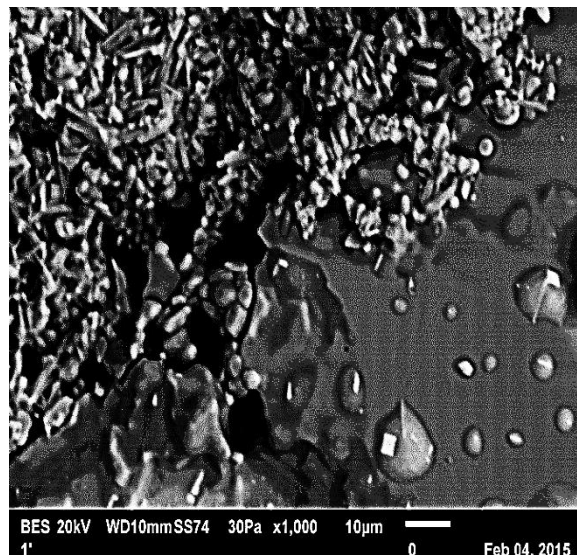
При анализе снимков образцов состава 2 выявлены следы жидкой фазы (точки 4 и 5) образованной при высокотемпературном обжиге, что объясняется пониженным соотношением глинозема в составе керамической связки. При этом зерна керамической связки имеют характерные для муллита

игольчатую форму, химический анализ точки 2 подтверждает данное предположение. Точка 3 является сажистым включением. Видно, что пониженное содержание глинозема в составе шихты приводит к образованию жидкой фазы, которая негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках огнеупорного изделия.

Для образцов состава 3 и 4, которые имели одинаковые параметры по количеству наполнителя и керамической связки, видимых следов жидкой фазы не выявлено. Морфология частиц керамической связки и химический состав в точках 3 (для состава 3) и 3, 4 (для состава 4) подтверждают соотношение $Al_2O_3 : SiO_2$, соответствующее муллиту. Необходимо отметить, что для состава 4 с добавкой MgO габитус зерен керамической связки более выражен и характерен муллиту. Данный факт позволяет предположить, что добавка MgO способствует процессам муллитообразования. На снимках электронной микроскопии состава 4 также отмечено отдельные скопления с повышенным содержанием MgO.



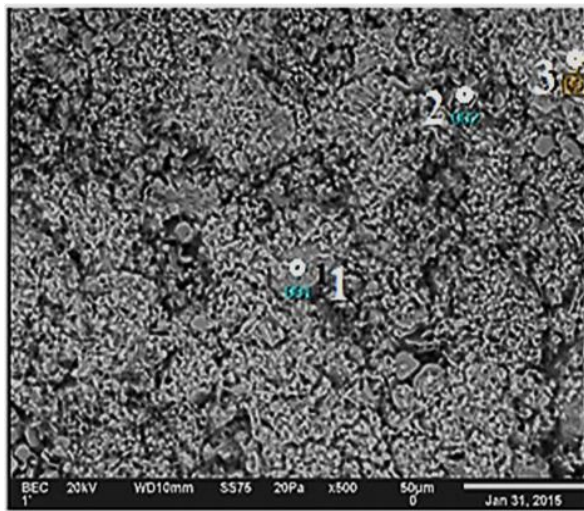
x 500



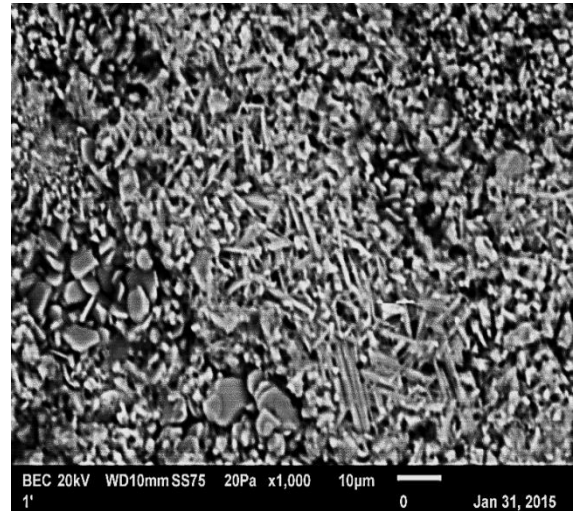
x 1000

состав 2

- 1 – точка на поверхности зерна наполнителя;
- 2 – точка на поверхности зерен керамической связки;
- 3 – точка на поверхности инородного вещества;
- 4, 5 – точки поверхности с наличием расплава;



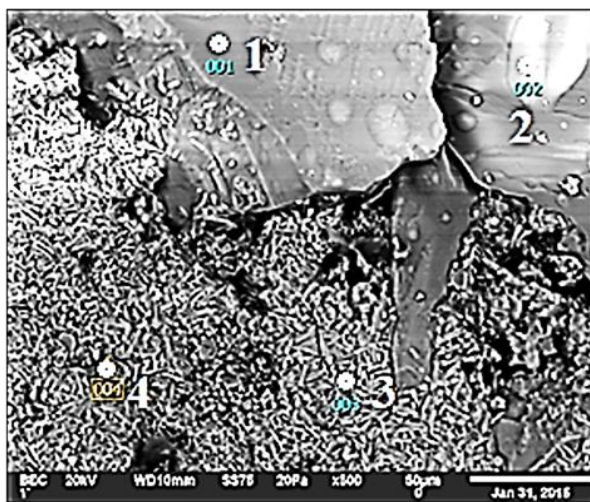
x 500



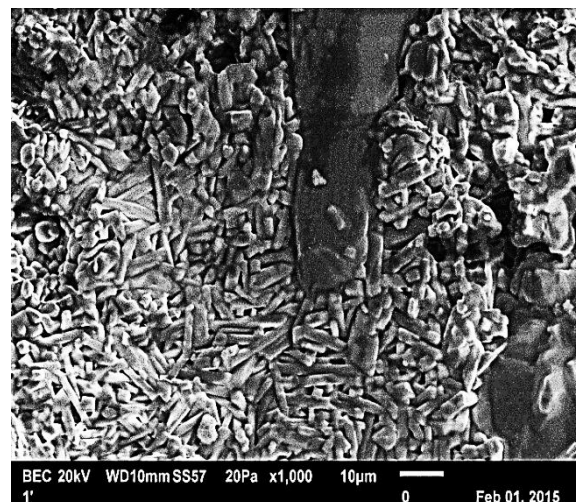
x 1000

состав 3

- 1 – точка на поверхности зерна наполнителя;
- 2 – точка на поверхности зерен керамической связки;
- 3 – точка на поверхности зерен керамической связки;



x 500



x 1000

состав 4

- 1 – точка на поверхности зерна наполнителя;
- 2 – точка на поверхности инородного вещества ;
- 3 – точка на поверхности зерен керамической связки;
- 4 – точка на поверхности зерен керамической связки;

Рисунок 3.21 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии структуры муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

Таблица 3.8 – Результаты анализа СЭМ различных точек структуры муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя

Состав	Оксид*	Содержание оксидов, мас. %				
		Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5
2	Al ₂ O ₃	74,82	72,46	22,35	41,84	64,03
	SiO ₂	25,18	27,54	1,53	48,29	29,82
	Примечание	–	–	Органическое загрязнение (C – 74,16)	–	–
3	Al ₂ O ₃	73,15	95,84	73,80	–	–
	SiO ₂	26,85	4,16	26,20	–	–
	Примечание	Муллит	Корунд	Муллит	–	–
4	Al ₂ O ₃	72,33	29,50	72,92	100,00	–
	SiO ₂	26,67	52,34	27,08	–	–
	Примечание	Муллит	MgO (18,16)	–	–	–

* Элементный состав переведен в содержание оксидов.

Следует отметить, что разработанные составы огнеупорных материалов на основе муллитового наполнителя с заданным фракционным составом и муллитокорундовой керамической связки имеют фазовый состав, структуру и технические показатели сравнимые с импортным огнеприпасом.

Таким образом, при фракционном составе кристаллической матрицы: крупная фракция (2,00 – 5,00 мм) и средняя фракция (0,45 – 2,00 мм), при соотношении фракций 3 : 1 и содержании керамической связки в пределах от 30 до 50 мас. % при обжиге огнеупоров формируется фрагментарная микроструктура черепка, обеспечивающая достаточно высокий уровень физико-механических свойств (по плотности, пористости, прочности на сжатие) и огнеупорности (не менее 1700 °C).

Необходимо подчеркнуть, что введение модифицирующей добавки MgO в состав огнеупорного материала способствует спеканию материала, его упрочнению и протеканию процессов муллитообразования. При этом эффект минерализации достигается уже при содержании MgO 0,5 мас. %.

3.7 Разработка муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя

Экспериментальные составы муллитокорундовых огнеупорных материалов синтезировались на основе разработанной керамической связки муллитокорундового состава и электроплавленного корунда фракциями от 0,5 до 3,0 мм или от 0,0 до 0,5 мм. [135, 136]. Следует отметить, что в порошках юргинского электрокорунда встречались металлические включения размеров до 1–2 мм. Таким образом, исходный электроплавленный корунд требовал магнитной сепарации.

Компонентный и химические составы экспериментальных огнеупорных материалов по данным рентгенофлуоресцентного анализа приведены в табл. 3.9, 3.10.

С учетом требований к гладкости поверхности огнеприпаса (плиты, капсулы) для обжига керамических изделий был выбран состав огнеупорного материала: корундовая матрица – 25, керамическая связка – 75 мас.%. Состав шихты образцов имел следующее соотношение исходных компонентов: электрокорунд – 25, глинозем – 47,9; каолин – 27,1 мас.%. Введение количества модифицирующих добавок MgO, TiO₂ осуществлялось сверх 100 мас.% основного состава шихты.

Введение количества модифицирующих добавок MgO, TiO₂ осуществлялось сверх 100 мас.% основного состава шихты.

Таблица 3.9 – Составы экспериментальных муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя

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

Таблица 3.10 – Химические составы экспериментальных муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя

№ шихты	Химический состав, мас. %						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
1	85,72	13,43	0,38	0,14	0,12	0,21	–
2	83,87	13,13	0,41	0,16	2,12	0,31	–
3	85,71	13,50	0,31	0,14	0,08	0,26	–
4	83,90	13,11	0,42	0,14	2,12	0,31	–
5	85,72	13,44	0,34	0,14	0,07	0,29	–
6	84,56	12,95	0,33	0,13	0,14	0,35	1,54

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

В целом все пресспорошки имели хорошие прессовочные свойства, отпрессованные образцы не имели расслоя и видимых дефектов.

Обжиг образцов осуществляется в камерной электропечи Nabertherm по режиму: 0–200 °С – подъем температуры в течение 1 ч; 200–400 °С – 2 ч; 400–600 °С – 1 ч. и выдержка 1 ч. при температуре 580 °С; 600–900 °С – 1 ч.; 900 – 1000 °С – 2 ч.; 1000–1650 °С – 2 ч. и изотермическая выдержка при 1650 °С в течение 1,5 ч.

Показатели спекания и прочности образцов на сжатие приведены в табл. 3.11. С точки зрения усадочных процессов образцы составов 1, 3, 5 оказались практически безусадочными. Образцы огнеупоров составов 2, 4, 6 с модифицирующими добавками MgO и TiO₂ спекались значительно интенсивнее, чем составы без добавок. Наиболее активное спекание с максимальной усадкой по диаметру (6,9 %) и толщине (9,9 %) присуще составу 4 на основе мелкодисперсного ($< 0,5$ мм) электрокорунда и с модифицирующей добавкой MgO. Интенсифицирующее действие оксида

магния на уплотнение огнеупора при обжиге оказалось существенным и для состава с крупнофракционным юргинским электрокорундом (состав 2). Положительное действие на процесс спекания муллитокорундового материала оказывает добавка оксида титана (состав 6).

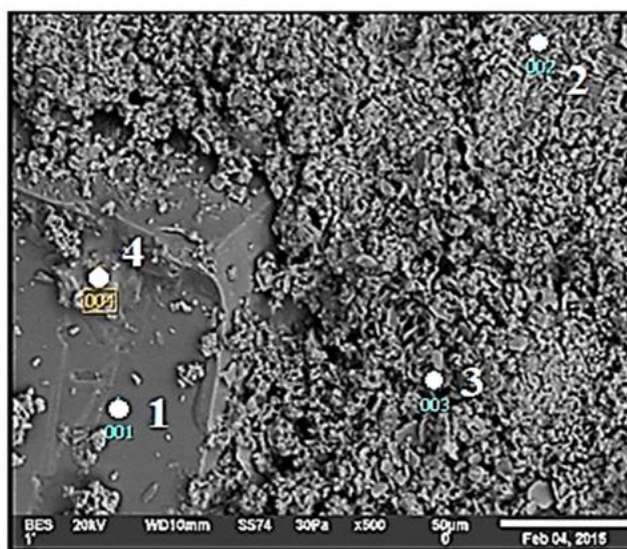
Активирующее действие MgO на спекание образцов опытных шихт (2, 4) заметно проявляется в повышении плотности до 2,85–2,90 г/см³, уменьшении водопоглощения до 4,4–5,1 % и открытой пористости до 13,9–14,7 %. Изменились показатели в сторону уплотнения образцов для состава 6 с добавкой TiO_2 .

Наибольшую прочность при сжатии имели образцы составов 2, 4, 6, которые модифицировались добавками MgO и TiO_2 . Следует отметить важную особенность характера разрушения образцов с корундовым наполнителем по сравнению с муллитовым: разрушение образцов на основе корундового наполнителя происходит постепенно «без взрыва» при достижении критического значения нагрузки. Это свидетельствует о равномерном распределении по объему образца возникающих разрывных напряжений и микротрещин. При сравнении прочностных характеристик образцов огнеупорных материалов с наполнителями на основе муллита и корунда, следует отметить, что прочность последних в 2-3 раза больше (табл. 3.7 и 3.11).

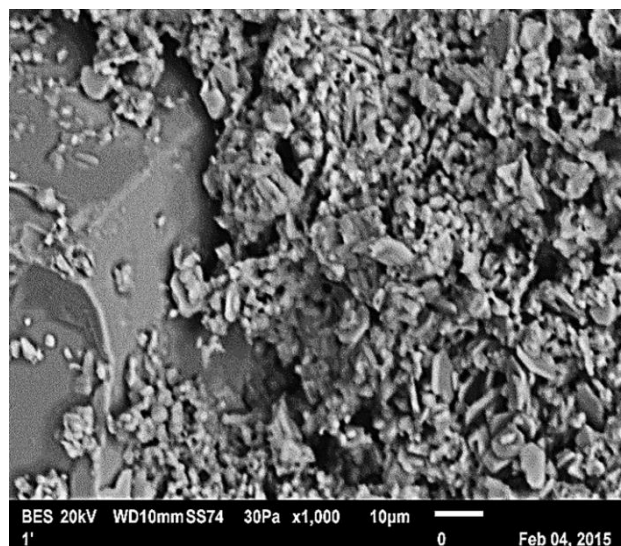
Таблица 3.11 – Свойства образцов муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя после обжига при температуре 1650 °С

Составы	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %		Прочность при сжатии, МПа	Огнеупорность, °С
				по диаметру	по высоте		
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	

На рис. 3.22 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии структурных особенностей муллитокорундовых огнеупорных материалов на основе корундового наполнителя составов 5 (без добавок) и 6 (с добавкой TiO_2) с приведением элементного состава в различных областях анализируемого объекта (табл. 3.12).



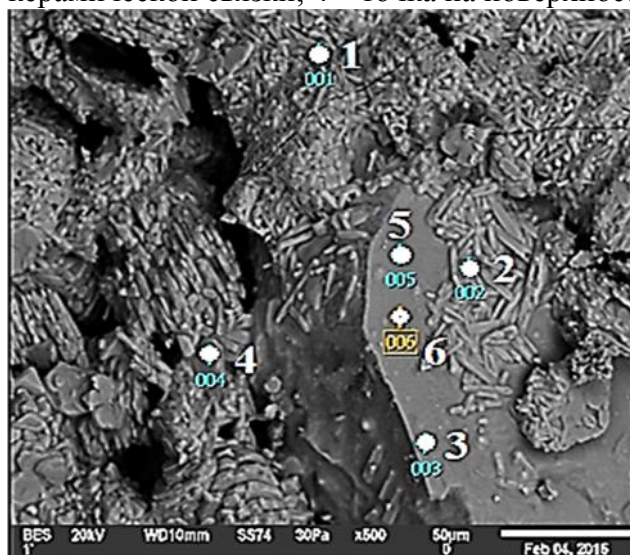
а) x 500



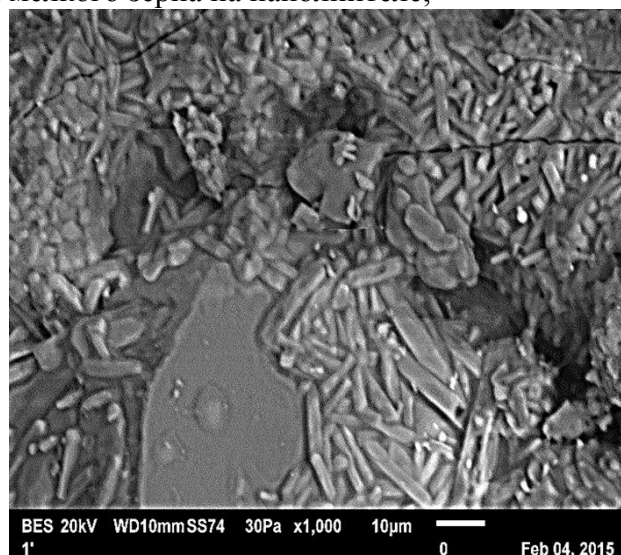
X 1000

состав 5

1 – точка на поверхности зерна наполнителя; 2, 3 – точка на поверхности зерен керамической связки; 4 – точка на поверхности мелкого зерна на наполнителе;



б) x500



x1000

состав 6

1, 4 – точка на поверхности зерен керамической связки; 2, 3 – точка на поверхности зерна наполнителя; 5 – точка на поверхности инородного тела на наполнителе; 6 – точка на поверхности мелкого зерна на наполнителе

Рисунок 3.22 – Микрофотографии структуры муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя

При анализе снимков составов 5 не выявлено наличие жидкой фазы. Оксидный состав точек 1 и 4 соответствует 100 % Al_2O_3 – электрокорунду. Точки 2 и 3 подтверждают муллитокорундовый состав керамической связки, которая скрепляет зерна наполнителя.

Для образца состава 6 с добавкой TiO_2 также не обнаружена жидкая фаза. Точки 3, 5, 6 являются зернами электрокорунда, при этом, как и для образцов муллитокорундовых материалов на основе муллитового наполнителя с добавкой MgO , на крупных зернах в составе 6 также имеются зоны скопления допирующей добавки TiO_2 (точки 3 и 5). Наличие оксида титана отмечается и в керамической связке (точки 1, 2, 4). При сравнении образцов с наличием и без допирующей добавки видно, что структура состава 6 более плотная, а зерна керамической связки имеют более ярко выраженную игольчатую форму. На основе сказанного, можно сделать вывод, что добавка TiO_2 также облегчают процессы муллитобразования при синтезе керамической связки и обеспечивают более плотное скрепление зерен наполнителя керамической связкой.

Таблица 3.12 – Результаты анализа СЭМ различных точек структуры муллитокорундовых материалов на основе корундового наполнителя

Состав	Оксид*	Содержание оксидов, мас%					
		Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6
5	Al_2O_3	100,00	76,71	72,92	100	–	–
	SiO_2	0	23,29	27,08	0	–	–
	Примечание	Корунд	Муллит	Муллит	Корунд	–	–
6	Al_2O_3	80,6	72,21	99,55	79,40	96,27	98,44
	SiO_2	17,36	26,46	0,45	20,27	0,94	1,56
	Примечание	Муллит, TiO_2 –0,5	Муллит, TiO_2 –0,98	Корунд	Муллит, TiO_2 –0,33	Корунд, TiO_2 –2,79	Корунд

* Элементный состав переведен в содержание оксидов.

На основании результатов экспериментов по получению муллитокорундовых огнеупорных материалов на основе корундового наполнителя можно заключить:

– муллитокорундовые огнеупорные материалы на основе корундового наполнителя с достаточно высокими физико-механическими 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 месторождения «Журавлиный Лог» (Челябинская область);

– для интенсификации процессов спекания огнеупорных материалов данного класса могут быть использованы модифицирующие добавки в виде оксидов магния или титана (рутила).

Выводы по главе 3

1. Для изготовления огнеупорной оснастки, используемой для обжига высокотемпературной технической керамики, с учетом особенностей ее эксплуатации, наиболее перспективными являются материалы муллитокорундового и корундового составов. Это следует из анализа диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и результатов изучения структуры и свойств импортных огнеупорных материалов, обладающих высокими эксплуатационными показателями.

Образующиеся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ соединения при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ более чем 3 : 2 в виде корунда и твердых растворов муллита являются тугоплавкими вплоть до 1850 °С и обеспечивают получение материалов с высокой огнеупорностью более 1700 °С.

2. Обеспечение требований по термомеханической стойкости огнеупорных материалов для указанной области применения возможно на основе физико-химических принципов проектирования состава огнеупорных материалов путем создания структуры фрагментарного типа с заданной пористостью и представляющей собой тугоплавкий каркас из полифракционных зерен корунда или муллита, скрепленных тугоплавкой керамической связкой той же химической природы.

3. Синтез муллитокорундовой керамической связки может быть осуществлен на основе глинозема марки ГН и каолина марки КЖФ при соотношении глинозем : каолин как 1,8 : 1. Процессы, связанные с муллитообразованием, протекают в широком интервале температур до температуры спекания огнеупора при 1600–1650 °С. Для исключения содержания оксида кремния в составе керамической связки, присутствие которого может оказать отрицательное влияние на срок службы муллитокорундовых огнеупорных материалов, необходимо предварительное измельчение исходного глинозема ГН до d_{cp} не более 2–4 мкм для полноты протекания процессов образования вторичного муллита.

4. Применение наполнителя муллитового состава для формирования структурного каркаса черепка, бокситогорского глинозема марки ГН с обогащенным каолином марки КЖФ для образования огнеупорной керамической связки позволяет получить муллитокорундовые огнеупорные материалы с огнеупорностью не менее 1700 °С и высокими механическими свойствами. При этом введение в шихту в количестве 0,5–2,0 мас.% оксида магния интенсифицирует процессы муллитообразования и спекания материалов.

5. Получение муллитокорундовых огнеупорных материалов с повышенными механическими свойствами реализуется на основе отечественных материалов: юргинского электрокорунда полифракционного состава (3–0 мм), бокситогорского глинозема марки ГН и обогащенного каолина марки КЖФ (месторождение «Журавлиный лог»). В процессе обжига материала формируется фрагментарная структура с заданной пористостью. Структурный каркас черепка, состоящий из полифракционных зерен электрокорунда, сцементирован мелкозернистой керамической связкой, армированной игольчатыми кристаллами муллита. Последнее придает материалу высокую прочность и огнеупорность более 1700 °С. Введение в шихту модифицирующих добавок MgO и TiO₂ в количестве 1,0–2,0 мас.% способствует интенсификации процессов спекания и муллитообразования, что выражается в повышении прочности муллитокорундовых огнеупорных материалов.

Глава 4. Разработка составов и технологии изготовления огнеупорных изделий сложной формы методом вибролитья с использованием высокоглиноземистого цемента

4.1 Преимущества и особенности технологии получения огнеупоров методом вибролитья

В ходе разработки огнеупорных изделий муллитокорундового состава, формуемых методами полусухого прессования, получены изделия простой формы и сравнительного небольших габаритов.

С учетом специфики обжигового оборудования, используемого при производстве высокотемпературной (алюмооксидной) керамики, имеется потребность в огнеупорных изделиях больших габаритов (плиты 330 x 320 x 30 мм) и сложной формы (капселя), получение которых на прессовом оборудовании затруднительно. В связи с этим есть необходимость в поиске альтернативного способа формования, не требующего дорогостоящего оборудования и оснастки. Таким способом может быть технология вибролитья.

Метод вибролитья (виброуплотнения) является основным в технологии получения строительных бетонов. В последние десятилетия данный метод формования изделий получил широкое применение в огнеупорной промышленности. Огнеупорные бетонные смеси, способные принимать необходимую форму с применением или без виброукладки, широко стали использоваться в металлургической промышленности для изготовления и ремонта различных огнеупорных конструкций и емкостей.

Способность бетонных смесей принимать заданную форму при уплотнении открывает технологическую возможность получения монолитных огнеупорных изделий сложной конфигурации, формование которых другими методами слишком затруднительно, а порой в принципе невозможно.

За рубежом доля огнеупорных изделий различных конструкций, изготовленных по технологии бетонов и предназначенных для металлургической промышленности, превышает объем изделий, полученных другими способами формования. В то же время в России формование огнеупорных изделий по технологии бетонов имеет ограниченное распространение, вместе с тем область использования этой технологии в настоящее время интенсивно расширяется.

Технологические преимущества метода вибролитья при формовании огнеупорных крупногабаритных изделий можно оценить на примере формования огнеупорных плит с размерами 330 x 320 x 30 мм [137, 138]. Изделия таких габаритов и формы используются в качестве огнеупорной оснастки при обжиге керамических изделий при температуре 1650–1700 °С. С учетом высоких температур эксплуатации огнеупора, как показано в гл. 3, в качестве основных компонентов шихты необходимо использовать электроплавленные формы корунда или муллита и компонентов для образования керамической связки. Но такие пресс-порошки обладают повышенной абразивностью и требуют при формовании изделий методом полусухого прессования применение пресс-форм, изготовленных из особо прочных сталей. К тому же формование изделий больших размеров возможно при использовании прессов с усилиями свыше 250 т и технологической оснастки (пресс-форм) массой более 200 кг. Техническое оснащение производства таким оборудованием связано со значительными экономическими затратами и технологическими трудностями.

В то же время при формовании изделия из тиксотропных огнеупорных смесей тех же габаритов необходимо простое оборудование: вибростол и соответствующая разборная форма, изготовленная, например, из пластика или дерева. Стоимость данного оборудования значительно меньше, чем стоимость оборудования по технологии полусухого прессования.

Следует отметить, что в случае технологии полусухого прессования переход от одного вида изделия к другому связан с изготовлением новой

дорогостоящей пресс-формы и трудоемкой установкой ее на прессе.

Выбор в пользу способа вибролитья можно объяснить также возможностью организации изготовления огнеупорных изделий необходимой конфигурации и требуемых размеров силами самого керамического предприятия. При этом производственные участки огнеупоров могут оперативно изготавливать опытные и мелкосерийные партии изделия по чертежам заказчика в сжатые сроки и при минимуме экономических затрат.

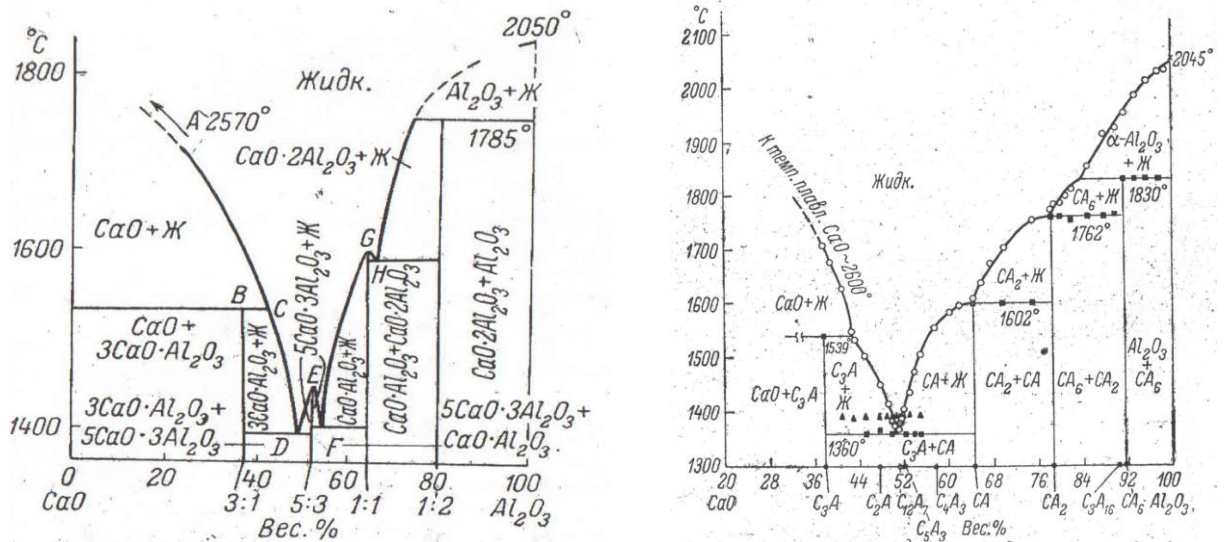
К недостаткам данной технологии можно отнести малую производительность (по сравнению с полусухим прессованием) в связи с необходимостью выдержки изделия в форме до полного затвердевания и приобретения «транспортной» прочности.

Как указывалось в главе 1, суть такой технологии заключается во введении в шихту в ограниченном количестве различных видов цементов, что позволяет придавать тиксотропные свойства при механическом воздействии. Такие смеси при затворении водой могут принимать необходимую форму, а после твердения подвергаться термической обработке для придания необходимых свойств материалу. В связи с этим важной стадией при разработке составов и технологии получения огнеупорного материала, обладающего необходимыми реологическими и эксплуатационными свойствами, является выбор компонентного состава керамической связки.

Поскольку для обеспечения повышенной стойкости к высокотемпературным деформациям огнеупорного материала необходимо использовать в качестве наполнителя электроплавленные формы корунда или муллита, состав керамической связки должен по физико-химической природе быть близок к наполнителю. Выполнение данного условия возможно при использовании в качестве наполнителя корунда, а компонентами связки должны выступать глинозем и высокоглиноземистый цемент (ВГЦ).

4.2 Выбор предпочтительных соотношений компонентов корундовых огнеупорных материалов с использованием ВГЦ

Система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ является важной при получении глиноземистых цементов, в том числе и высокоглиноземистых. Система изучалась многими авторами, предложены разные варианты диаграммы состояния системы с соответствующими уточнениями, дополнениями по идентификации образующихся соединений, температур плавления и кристаллизации. Данной системе характерно многообразие образующихся алюминатов кальция в зависимости от соотношения реагирующих компонентов CaO и Al_2O_3 (рис 4.1) [131].



по Ранкину и Райту

по Нерсу, Уэлчу и Маджумдару

Рисунок 4.1 – Диаграмма состояний системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [131]

Наиболее вероятными и регистрируемыми соединениями являются: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Характеристики этих соединений приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1 – Кристаллические фазы системы CaO-Al₂O₃, их характеристики

Соединение	Система кристаллов	Габитус	Спайность	Плотность, г/см ³
3CaO·Al ₂ O ₃	Кубическая	Зерна	(111) и (110)	3,00
5CaO·3Al ₂ O ₃ (9 : 5) или (12 : 7)			Нет	2,69
5CaO·3Al ₂ O ₃	Ромбическая	Пластинки, призмы	–	–
CaO·Al ₂ O ₃		Пластинки, тройники	(110)	–
CaO·2Al ₂ O ₃	Моноклинная	Призмы и волокна	–	2,90
CaO·6Al ₂ O ₃	Гексагональная	Пластинки	(0001)	3,38

При малых концентрациях CaO в составе шихты (до 20 мас.%), согласно диаграмме состояния по Ранкину и Райту (рис. 4.1), при нагреве смеси более 1350 °С возможно появление только алюмината кальция – CaO·2Al₂O₃. После уточнения «низкокальциевого» участка диаграммы (по Нерсу, Уэлчу, Маджумдару и по Филипенко) выделено два участка, в которых, наряду с соединением CaO·2Al₂O₃, вводится новое соединение CaO·6Al₂O₃. Оно является второй фазой наряду с CaO·2Al₂O₃ с появлением жидкой фазы при 1730–1760 °С. При содержании оксида алюминия более 92 мас.% CaO·6Al₂O₃ вытесняет CaO·2Al₂O₃ и образует твердые растворы с α-Al₂O₃ с появлением расплава при температурах 1830–1850 °С.

На рис. 4.2 представлена диаграмма состояния CaO-Al₂O₃ с содержанием Al₂O₃ более 75 мас.%. По данной диаграмме рассчитаны кривые плавкости для двух соотношений CaO : Al₂O₃, как 15 : 85 и 5 : 95 мас.% (рис. 4.3).

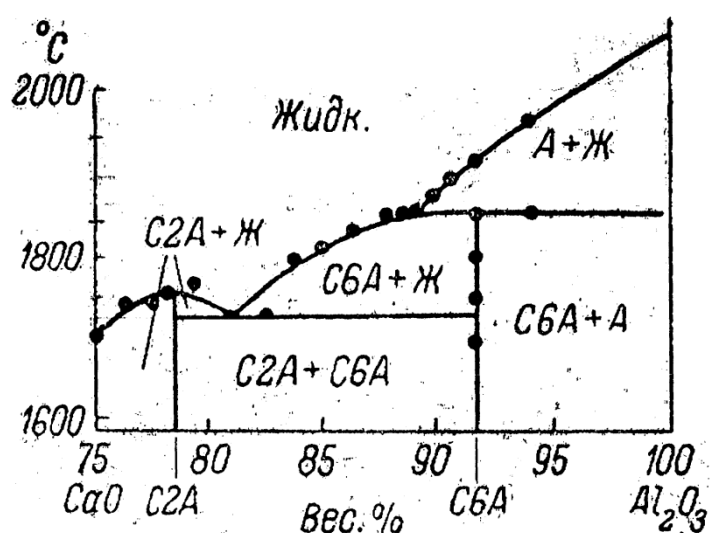


Рисунок 4.2 – Богатый глиноземом участок системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Филоненко) [131]

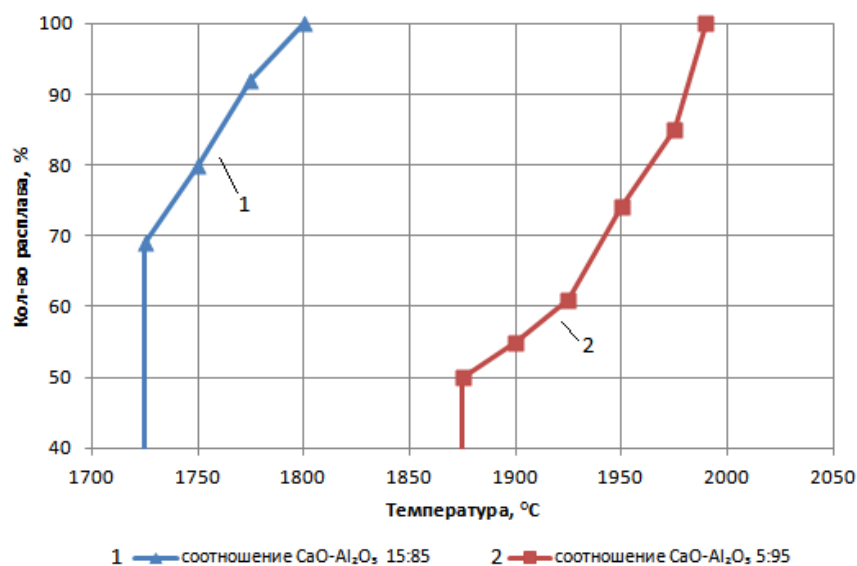


Рисунок 4.3 – Кривая плавкости для составов с соотношением $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 15 : 85 и 5 : 95

Как видно из сравнения кривых плавкости, отличие в 10 % по содержанию CaO в смеси с Al_2O_3 является значительным. В соотношении $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 15 : 85 расплав появляется при температурах 1725°C и содержание расплава быстро нарастает, достигая полного расплавления при 1800°C . Уменьшение содержания CaO в смеси до 5 мас.% приводит к тому, что расплав появляется при температурах 1850°C и полное расплавление происходит при температурах на 200°C больше, чем в первом случае.

Количественные диапазоны диаграммы состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ по содержанию Al_2O_3 от 78 до 92 и более 92 мас.% предпочтительны для разработки составов с огнеупорностью более 1750 °С. Учитывая условия эксплуатации с наличием статических нагрузок на сжатие и изгиб, а также циклический характер нагрева, наиболее предпочтительным является диапазон с содержанием Al_2O_3 более 92 мас.%.

Таким образом, анализ диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ показывает, что для получения материала с огнеупорностью более 1700 °С соотношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ должно быть не менее, как 3 : 1. Повышение стойкости к высокотемпературным деформациям огнеупорного материала с использованием ВГЦ определяется соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CaO}$ и присутствием примесных оксидов. Увеличение содержания Al_2O_3 в составе высокоглиноземистого цемента способствует повышению рабочей температуры огнеупорных материалов.

Наличие в настоящее время высокоглиноземистых цементов разных марок с высоким содержанием Al_2O_3 и с минимальным количеством примесей дает основу для создания огнеупоров с рабочими температурами более 1600 °С.

4.3 Физико-химические процессы, протекающие при синтезе керамической связки с применением алюминатов кальция

Изучение физико-химических процессов гидратации и спекания огнеупорных смесей с использованием ВГЦ необходимо с точки зрения научно обоснованного подбора состава смеси и управляемости технологического процесса получения огнеупорных изделий сложной формы по технологии бетонов.

Поскольку использование кальцийсодержащих соединений в разрабатываемом составе огнеупора связано с приданием реологических свойств огнеупорной шихте при затворении водой, необходимо учитывать, что гидравлически активные соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$,

содержащиеся в глиноземистых цементах, могут образовывать жидкую фазу при температурах ≥ 1600 °С, а это нежелательно с точки зрения повышения стойкости к высокотемпературным деформациям.

В то же время гексаалюминат кальция ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) является единственным соединением оксидов кальция и алюминия, которое не гидратируется при обычной температуре. В связи с этим его наличие в глиноземистом цементе снижает прочность цементного камня, и по этой причине производители бетонов стараются его исключить. Но с точки зрения высокотемпературного применения огнеупоров именно гексаалюминат кальция является наиболее предпочтительным из всех разновидностей алюминатов кальция в составе высокоглиноземистого цемента.

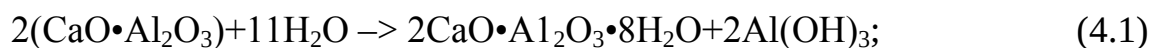
Используя изложенные в главе 3 принципы проектирования составов огнеупорных материалов для обжига технической керамики, мы считаем, что цементная составляющая должна входить в состав шихты высокотемпературной керамической связки, которая цементирует зерна наполнителя.

Ограничение содержания или полное исключение жидкой фазы, которая может образовываться при высоких температурах из соединений $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, входящих в состав высокоглиноземистого цемента, могут быть осуществлены за счет введения дополнительной алюмооксидной составляющей в виде глинозема и синтеза высокотемпературного соединения $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$).

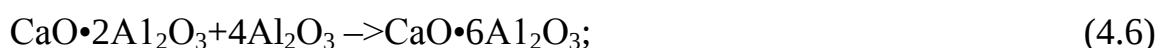
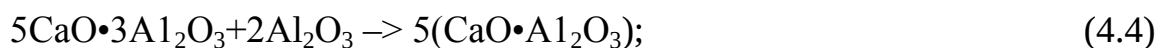
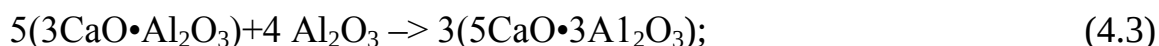
Процессы синтеза высокотемпературной алюмокальциевой связки рассмотрены применительно к огнеупорным смесям, включающим в свой состав тонкомолотый глинозем марки ГН с $d_{\text{ср}} = 2\text{--}4$ мкм и высокоглиноземистый цемент высокой чистоты с содержанием Al_2O_3 более 80 мас.% (марка Secar 80).

Согласно данным сертификата на высокоглиноземистый цемент марок Secar-71, Secar-80 и результатов РФА (гл. 2) основными фазами являются алюминаты кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В процессе

твердения смеси при нормальных условиях (до +25 °С) взаимодействие указанных соединений с водой может происходить по следующим схемам с образованием устойчивых кристаллических форм гидроалюминатов кальция и гидрооксида алюминия в виде гелевидных масс [123–125]:



При последующем нагреве (обжиг огнеупорных изделий) образующиеся в процессе твердения смеси гидроалюминатов кальция и гидраты алюминия (гиббсит) после дегидратации выступают в виде высокоактивных компонентов ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и аморфного оксида алюминия), которые при наличии избыточного оксида алюминия в виде глинозема, образуют высокотемпературную керамическую связку, претерпевая следующие процессы фазообразования:



Образуемый после твердения смеси гидрат алюминия при нагреве разлагается до оксида алюминия и наряду с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ участвует в реакциях 4.3, 4.4, 4.5, 4.6.

На рис. 4.4 представлена термограмма огнеупорной смеси, состоящей из ВГЦ марки Secar-80 и тонкомолотого глинозема марки ГН (в соотношении 1 : 1,86). Соотношение тонкомолотого глинозема ГН и ВГЦ отвечало содержанию Al_2O_3 : CaO как 93 : 7 с учетом того, что в состав ВГЦ входит 80 мас.% Al_2O_3 и 20 мас.% CaO .

Подготовка проб для анализа состояла в следующем: компоненты шихты тщательно смешивались, затворялись водой с В/Ц = 1 : 1, затворенные смеси выдерживались при нормальных условиях в течение 24 часов, после чего производился термический анализ. Поскольку термический анализ проведен в интервале температур от 20 до 1600 °С, полученные сведения по кривым ДСК и ТГ охватывают практически весь режим обжига разрабатываемых составов этой группы огнеупоров (максимальная температура обжига огнеупоров равна 1650 °С). Как следует из данных кривых ДСК и ТГ, в процессе нагрева смесей проявляются пять эндоэффекта с максимумами при температурах: 93,3; 270, 290; 430 и 746,8 °С.

Надо полагать, что эти эффекты связаны как с удалением адсорбированной воды (первый эндоэффект), так и с дегидратационными процессами образовавшихся гидратов алюминатов кальция на стадии затворения смесей. Следует отметить, что удаление конституционной воды из соединений твердения смеси (ВГЦ и тонкомолотого глинозема) происходит в широком интервале температур от 270 до 747 °С. При этом скорость потери массы во всем интервале температур от 20 до 757 °С различна. На первом участке (20–200 °С, первый эндоэффект) скорость составила 0,013 %/°С, на втором (200–300 °С, второй эндоэффект) – 0,028 %/°С, т. е. скорость в два раза больше, чем на первом участке.

В интервале 300–650 °С скорость потери массы существенно замедляется – до 0,005 %/°С, на кривой ДСК фиксируется незначительное поглощение тепловой энергии (третий эндоэффект). Завершающий этап потери массы происходит в интервале температур от 650 до 757 °С, при этом скорость составила 0,014 %/°С, что примерно соответствует скорости на первом участке температур.

Различие в скоростях потери массы в шихте на разных температурных интервалах свидетельствует о разных видах гидратных соединений, подвергшимся процессам дегидратации при нагреве.

При дальнейшем нагреве смесей вплоть до 1600 °С никаких изменений массы не регистрируется и на кривой ДСК эффекты не проявляются.

Общие потери массы составляют 8 мас.%, что соответствует введенному количеству воды при затворении смеси. Следует отметить, что при температурах 167 и 385 °С проявляются маловыраженные экзоэффекты, которые могут указывать на возможные процессы кристаллизации (совершенствование) продуктов дегидратации смеси.

С позиции оптимизации режимов обжига огнеупоров с применением ВГЦ нагрев необходимо осуществлять в интервале 20–800 °С (с учетом данных термического анализа) ступенчато для обеспечения лучших условий происходящих процессов и исключения технологических браков продукции.

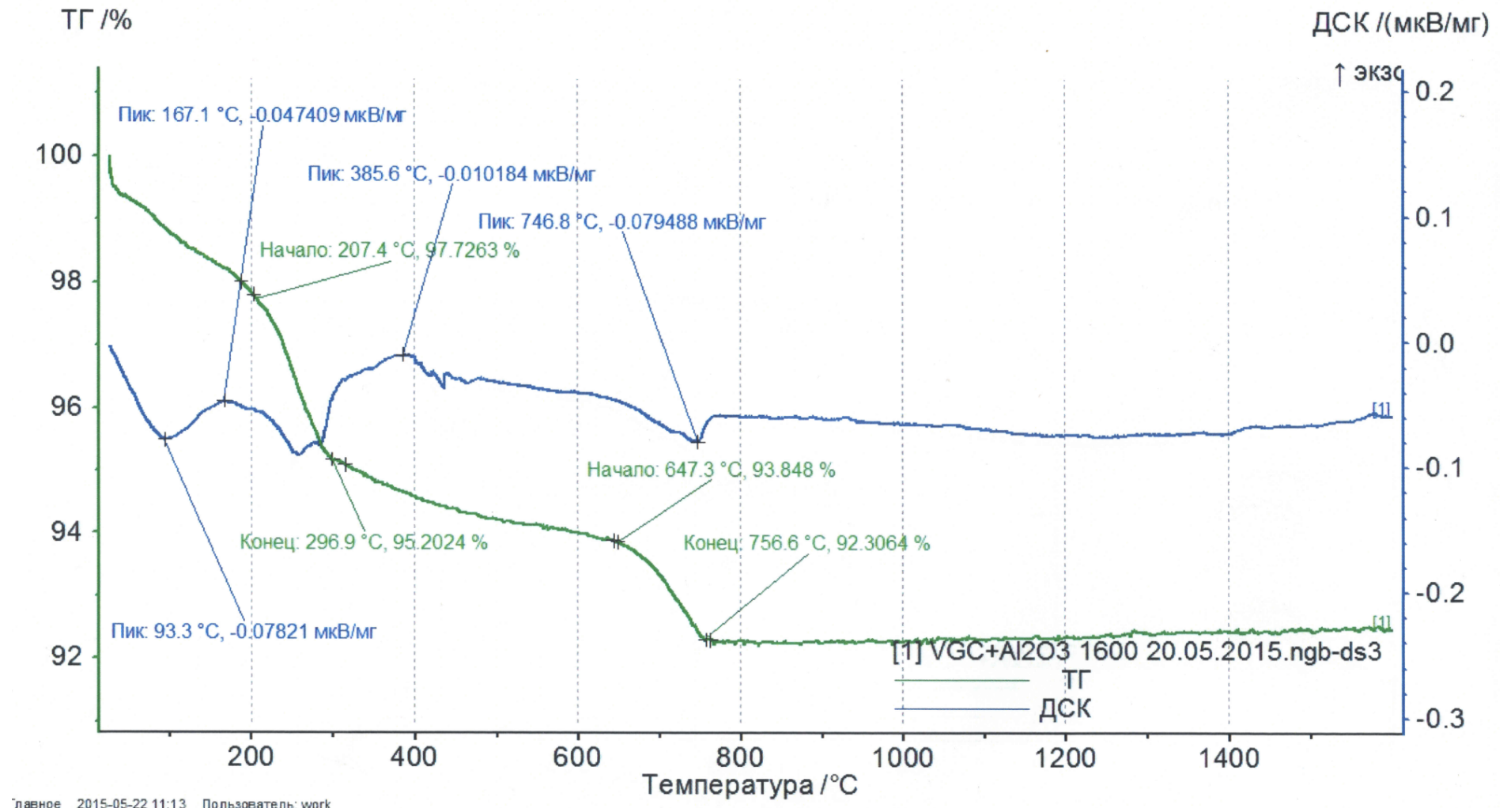


Рисунок 4.4 – Термограмма смеси высокоглиноземистого цемента и глинозема марки ГН

Для выявления образующихся после обжига соединений в керамической связке проведен рентгенофазовый анализ смеси глинозема и ВГЦ с содержанием Al_2O_3 не менее 79,5 мас.% после термообработки при 1650 °С с выдержкой 1,5 часа.

Данные рентгенограммы (рис. 4.5) показывают, что полученный продукт является двухфазным. Основной фазой полученного продукта является соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, второй фазой – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, выбранный состав керамической связки, обладающий гидравлическими свойствами при комнатной температуре, при высокотемпературной обработке переходит в высокотемпературное алюмокальциевое соединение – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, которое выступает в качестве связующего при спекании корундового огнеупорного материала.

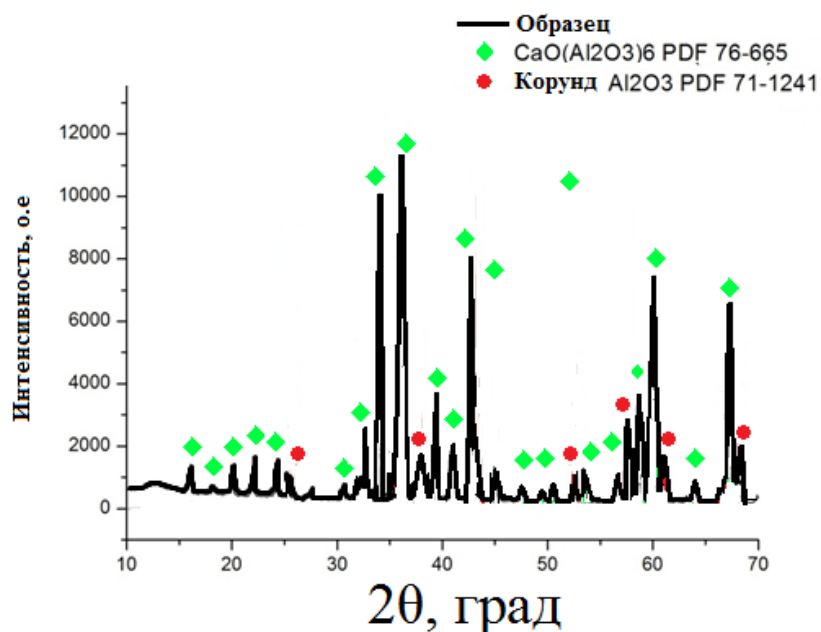


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма смеси высокоглиноземистого цемента и глинозема марки ГН после термообработки при 1650 °С

4.4 Технологические особенности получения корундовых огнеупорных материалов

Исходя из общих принципов проектирования составов огнеупорных материалов, анализа диаграммы состояния системы $\text{CaO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ можно предположить, что повышенное содержания Al_2O_3 в составе

высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) будет способствовать повышению рабочей температуры материала, а использование огнеупорного наполнителя с определенным фракционным составом и включение в состав шихты микронных и субмикронных глиноземистых добавок позволят как уменьшить содержание ВГЦ, так и снизить водоцементное отношение при сохранении реологических свойств смеси.

В качестве высокоглиноземистых цемента использовались марки: Secar-80 с содержанием Al_2O_3 не менее 79,5 мас.%, и Secar-71 с содержанием Al_2O_3 не менее 68,7 мас.%. Эти цементы рекомендованы производителем для получения высокотехнологичных огнеупоров, работающих при температурах выше 1400 °С. При синтезе керамической связки наряду с ВГЦ применялся технический глинозем марки ГН. Наряду с этими составами были приготовлены шихты с частичной заменой глинозема тонкомолотым боем муллитокорундового состава [139–141].

В качестве наполнителя при приготовлении экспериментальных шихт использовался плавленный электрокорунд с размером зерен от 0 до 3 мм Юргинского абразивного завода.

Компоненты керамической связки – глинозем марки ГН и бой муллитокорундового состава – предварительно подвергались измельчению до тонины $d_{cp} = 2,0 \div 4,0$ мкм. Следует отметить, что при одинаковых режимах измельчения изменение соотношения глинозем : бой в сторону уменьшения содержания боя в тонкомолотом материале способствовало облегчению достижения заданной дисперсности. Это связано с уменьшением количества крупнозернистых частиц электроплавленного муллита в порошке, обладающих высокой прочностью.

Использование в составе шихты тонкомолотого материала высокой дисперсности необходимо для обеспечения протекания синтеза гексоалюмината кальция при спекании огнеупоров и формирования необходимой структуры изделия, являющейся важным параметром для обеспечения высоких термомеханических свойств огнеупорного материала.

Соотношение наполнителя и связки принималось как 4 : 1.

Эксперименты по определению рационального количества ВГЦ в шихте и водосодержания массы проводились на образцах в виде кубиков и плиты с размерами 50 x 50 x 50 и 150 x 150 x 30 мм.

Критерием рационального содержания ВГЦ в шихте на предварительном этапе исследования принята удобоукладываемость массы под воздействием вибрации, т. е. способность растекаться по всей форме ровным слоем.

Были приготовлены составы шихты с содержанием ВГЦ от 5 до 12 мас.% (табл. 4.2). Водоцементное отношение массы равнялось 0,95. При содержании ВГЦ 5,0 мас.% текучесть смеси при вибрации была низкой и равномерного растекания ее по форме не происходило. При содержании ВГЦ в массе в количестве 6,0 мас.% заполнение формы возможно, но при таком содержании ВГЦ вязкость смеси достаточная высокая, что затрудняет удаление воздуха из отформованных образцов. Оптимальное количество ВГЦ в смеси составило 7,0 мас.% – при этом количество пор снижается. Дальнейшее увеличение содержания ВГЦ в смеси не вызывает заметных изменений удобоукладываемости и не желательно из-за образования легкоплавких соединений за счет примесей в цементе.

Таблица 4.2 – Удобоукладываемость бетонной смеси при различном содержании ВГЦ

№	Состав смеси, мас.%			Качественная оценка удобоукладываемости
	Электрокорунд	Глинозем	ВГЦ	
1	80	15	5	Неудовлетворительная. Распределение по форме неравномерное
2	80	14	6	Удовлетворительная, отмечено большое количество воздушных пузырьков
3	80	13	7	Хорошая. Форма заполнена равномерно. Незначительное содержание пузырьков воздуха
4	80	11	9	
5	80	8	12	

Важным технологическим параметром, определяющим реологические и тиксотропные свойства формовочной массы, является ее водосодержание.

Как известно, оптимальное водоцементное отношение для бетонной смеси определяется основным законом прочности бетона. Однако учитывая специфическую функцию вводимого вяжущего в состав огнеупорной шихты считаем, что подбор содержания ВГЦ и количества воды для затворения необходимо определить экспериментально. Содержание ВГЦ в шихте и водосодержание массы должны быть минимальными, но достаточными для того, чтобы после приложения вибрации масса приобрела текучее состояние и заполнила форму, а после сушки изделия должны обладать достаточной прочностью для транспортировки на последующие операции.

Оптимальное водоцементное отношение (В/Ц) в шихте состава: электрокорунд – 80, глинозем – 13, ВГЦ – 7,0 мас.% было определено путем ступенчатого его изменения от 0,75 до 1,00 с шагом 0,05. Результаты оценки оптимального водоцементного отношения в смеси огнеупора представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 – Оценка оптимального водоцементного соотношения в корундовой тиксотропной смеси

Водоцементное отношение	Показатели	
	Качественная оценка удобоукладываемости	Прочность на сжатие после твердения, МПа (выдержка 24 ч.)
0,75	Неудовлетворительное	–
0,80	Неудовлетворительное	–
0,85	Неудовлетворительное	–
0,90	Удовлетворительная	17
0,95	Удовлетворительная	29
1,00	Удовлетворительная	32
1,05	Удовлетворительная	30

Установлено, что при отношении В/Ц равному 0,95–1,00 масса заполняла форму изделия – плиты размером 150 x 150 x 30 мм – ровным однородным слоем. Надо полагать, что повышенное значение отношения В/Ц для исследуемых составов огнеупоров, возможно, связано с введением в шихту тонкодисперсного глинозема, который увеличивает вязкость цементного теста, поскольку обладает большой удельной поверхностью. При увеличении отношения В/Ц более 1,00 после виброуплотнения на

поверхности уплотненной массы изделия образовывается водная суспензия с наличием частиц компонентов связки, то есть происходит расслоение смеси. При В/Ц менее 0,95 масса имела либо низкую удобоукладываемость, либо низкую прочность после твердения.

Эксперименты показали, что образцы изделий после операции твердения и сушки в течение 20–24 часов свободно извлекались из формы и имели достаточную технологическую прочность, равную 25–35 МПа.

Предварительные эксперименты по спеканию образцов выполнялись на составах смесей, состоящих из высокоглиноземистого цемента марок Secar-71 и Secar-80, с добавкой к ВГЦ электрокорунда и с добавлением к ВГЦ тонкомолотого глинозема марки ГН и электрокорунда (базовый состав) (табл. 4.4). Спекание чистых порошков ВГЦ разных марок проходило по разному. ВГЦ марки Secar-71 после обжига при температуре 1650 °С расплавился и проник в поры огнеупорной лодочки, на которой обжигался. После обжига ВГЦ марки Secar-80 никаких признаков плавления не обнаружилось. Добавление электрокорунда в шихту повысило плотность образцов, при этом увеличило их открытую пористость. Образцы из состава смеси, содержащей тонкодисперсный глинозем, имели повышенную плотность и необходимую пористость.

Таблица 4.4 – Показатели образцов экспериментальных масс после обжига при температуре 1650 °С

Состав смеси, мас. %		Показатели образцов		
		Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %
Secar 71	100	Образец расплавился		
Secar 80	100	2,42	9,6	23,5
Secar 80	50	2,7	9,6	25,9
Электрокорунд (0–0,5 мм)	50			
Secar 80	7	3,15	5,9	18,2
Электрокорунд *	80			
Глинозем ГН (базовый)	13			

* Фракционный состав электрокорунда был равен: фракция 0–0,5 мм – 35; фракция 0,5–3,0 мм – 65 мас. %.

В табл. 4.5 приведены экспериментальные составы корундовых тиксотропных огнеупорных материалов. В качестве компонентов керамической связки использовались высокоглиноземистые цементы марок Secar-71 и Secar-80, а также тонкодисперсный порошок ($d_{cp} = 2-4$ мкм) из боя муллитокорундового состава («бой») или глинозема, или их смесь (ряд составов имел разное соотношение глинозема и боя муллитокорундового состава).

Таблица 4.5 — Составы корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента

Компоненты	Номер состава									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Содержание компонентов, мас. %									
Электрокорунд	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
100% бой *	13	-	-	-		13	-	-	-	
Бой : глинозем 2:1	-	13	-	-	-		13	-	-	
Бой : глинозем 1:1	-	-	13	-	-	-		13	-	
Бой : глинозем 1:2	-	-	-	13	-	-	-		13	
100% глинозем	-	-	-	-	13	-	-	-		13
ВГЦ	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Вода, сверх 100%	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

* «Бой» - порошок муллитокорундового состава.

Примечание: Составы 1-5 на основе ВГЦ марки Secar-71
Составы 6-10 на основе ВГЦ марки Secar-80

4.4.1 Микроструктура и свойства спеченных огнеупорных материалов

Обжиг образцов и изделий осуществлялось в туннельной печи Wistra 3 по режиму, изображенному на рис.3.16 (гл. 3).

В табл. 4.6 приведены показатели обожженных образцов огнеупорных составов.

Таблица 4.6 – Свойства образцов корундовых огнеупорных материалов после обжига при температуре 1650 °С

№ состава	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение %	Открытая пористость %	Предел прочности		Усадка %	Огнеупорность, °С
				при изгибе, МПа	при сжатии, МПа		
1	3,06	6,7	20,5	31	103	0,9	1700
2	3,06	6,9	21,2	29	107	1,0	
3	3,02	7,3	22,1	27	105	1,1	
4	3,05	5,9	18,5	37	100	0,8	
5	3,06	5,9	18,5	42	110	0,7	
6	3,10	5,8	18,5	37	105	1,2	
7	3,10	7,1	21,7	28	92	1,1	
8	3,00	6,3	19,4	38	90	1,0	
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.

По данным таблицы видно, что уплотнение образцов достаточно высокое. Показатель по пределу прочности образца при статическом изгибе для целевого использования разрабатываемых огнеупорных материалов является важным для обеспечения возможности организации этажерочных конструкций, способных выдерживать высокотемпературное воздействие и вес обжигаемых изделий. Достигнутые показатели (27–38 МПа) заметно превосходят образцы импортного огнеупора взятого за контрольный (13 МПа).

Показатели обожженных образцов свидетельствуют о том, что огнеупорные материалы практически всех экспериментальных составов при обжиге при температуре 1650 °С имеют высокий уровень уплотнения, кажущаяся плотность превышает значение 3,0 г/см³, водопоглощение составляет 6,0–7,3 % при пористости от 18,2 до 22,1 %. Усадка не велика – не более 1,2 % (это практически безусадочный керамический материал). Предел прочности образцов при сжатии составил от 90 до 110 МПа.

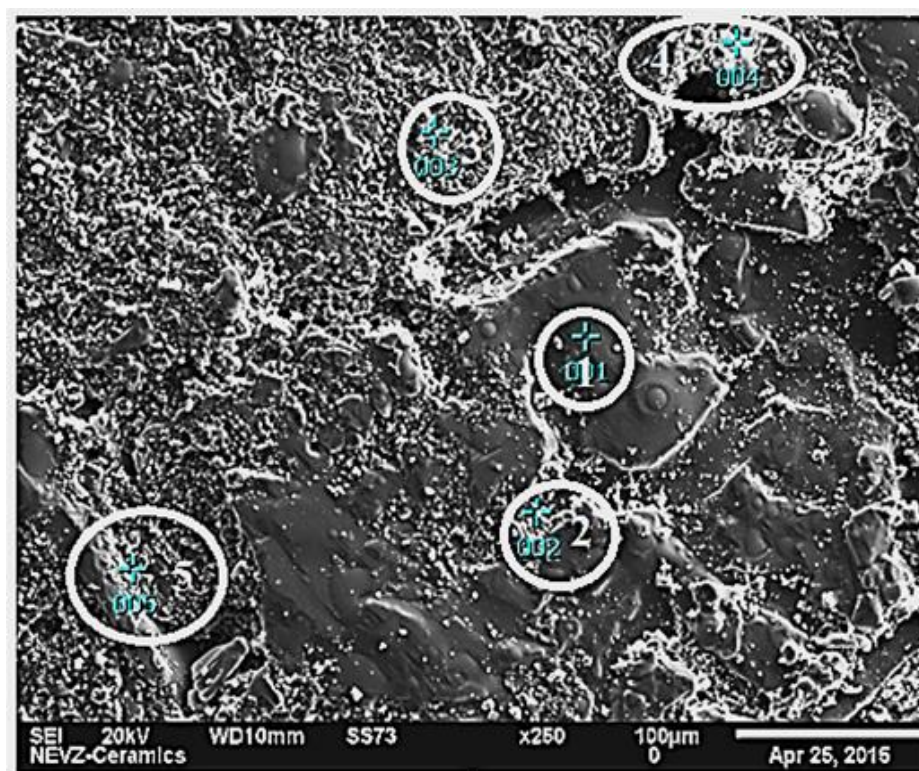
С помощью сканирующей электронной микроскопии выполнялась оценка качества структуры огнеупора наиболее перспективного состава 10 и производился элементный анализ различных его участков (рис. 4.6).

Наблюдалась следующая картина: кристаллы корунда плотно окружены мелкозернистым (преимущественно 1–5 мкм) цементирующим веществом; мелкие зерна сплавлены и образуют агрегаты, которые приплавлены к зернам корунда; плотноупакованная структура черепка характеризуется равномерно распределенной мелкой пористостью.

Надо полагать, что такой характер микроструктуры огнеупора должен обеспечить высокий уровень сопротивления распространению трещин и стойкость к высокотемпературным деформациям при эксплуатации.

Анализ элементного состава различных фрагментов структуры (табл. 4.7) подтверждает, что армирующий каркас черепка представлен корундом (точка 1), а цементирующее вещество наряду с Al_2O_3 содержит оксид кальция (точки 2–5). При этом оксид кальция обнаруживается практически во всех точках вещества, что подтверждает образование $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, как основной фазы керамической связки.

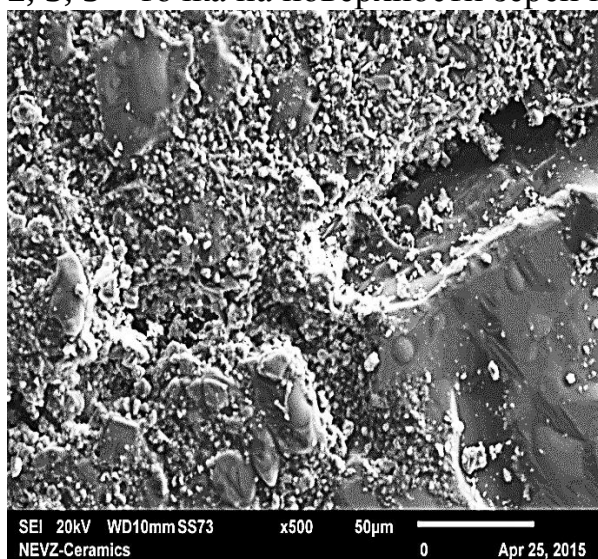
Таким образом, анализ микроструктуры образца огнеупора, полученного с использованием высокоглиноземистого цемента Secar-80, показал, что разработанный состав и технология получения изделий обеспечивают заданную архитектуру черепка, необходимую для придания материалу требуемых целевых свойств.



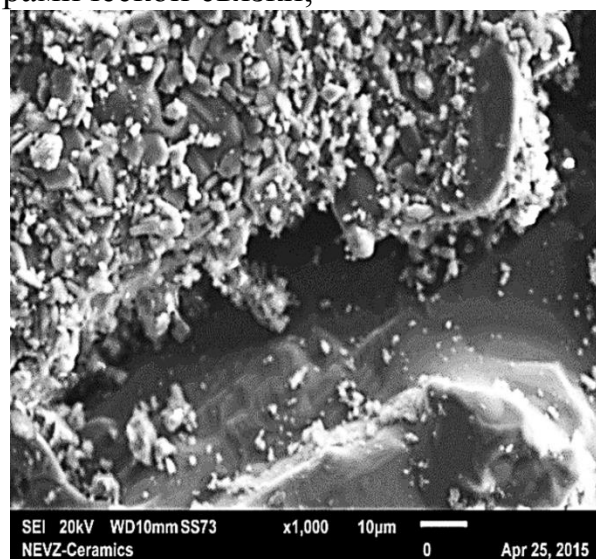
а) x 250

1 – точка на поверхности зерна наполнителя;

2, 3, 5 – точка на поверхности зерен керамической связки;



б) x 500



в) x 1000

Рисунок 4.6 – Микроструктура огнеупора состава 10 при увеличении:
а) x 250; б) x 500; в) x 1000

Таблица 4.7 – Результаты элементного анализа (СЭМ) огнеупора состава 10

Оксиды	Содержание, мас.%				
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5
Al ₂ O ₃	99.92	92.95	95.89	91.37	95.67
CaO	-	7,05	4,11	8,63	4,33
Примечание	Корунд	β-Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃	β-Al ₂ O ₃

4.4.2 Стойкость разработанных огнеупоров к высокотемпературным деформациям под нагрузкой

Оценка термомеханической стойкости корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента производилась по методике, приближенной к реальным условиям эксплуатации огнеупорной оснастки (гл. 2) [126]. В качестве образцов для испытания взяты плиты размерами 150 x 150 x 30 мм, опирающиеся на две опорные стойки с пригрузом массой 1,3 кг в центре плиты. Испытание образцов проводилось в туннельной печи при максимальной температуре 1650–1670 °С. Продолжительность цикла (время нахождения в печи) составляла 56 час. Время пребывания образца в высокотемпературной зоне печи равнялось 1,5 часа.

За показатели термомеханической стойкости огнеупорных образцов принимались величины прогиба плиты и ее целостность (отсутствие трещин и разрушения) в зависимости от количества теплосмен при прохождении в указанном режиме. В качестве контрольного образца тех же размеров использовался материал импортного производства, обладающий высокими эксплуатационными свойствами. В табл. 4.8 представлены результаты термомеханических испытаний образцов исследуемых составов огнеупоров. Состав с обозначением «К» является импортным образцом (марка Suprema ME 901, Германия).

Таблица 4.8 – Результаты испытаний на термомеханическую стойкость корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента

№ состава	Величина прогиба, мм									
	Количество теплосмен, шт.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	P*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	P*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	P*		-	-	-	-	-	-	-	-
4	1,80	P*				-	-	-	-	-
5	0,90	2,0	3,0	4,0	P*	-	-	-	-	-
6	P*	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	P*									-
8	0,85	1,15	1,55	1,70	1,95	2,95	P*	-	-	-
9	0,50	0,60	0,85	1,00	1,40	1,85	2,05	2,35	P	
10	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,90	0,90	1,00
К	0,65	0,70	0,85	1,00	1,05	1,05	1,05	1,05	1,10	1,10

* P – трещины или разрушение образца.

Примечание Составы 1–5 на основе ВГЦ марки Secar-71;
составы 6–10 на основе ВГЦ марки Secar-80.

Испытания показали, что экспериментальные составы огнеупорных материалов на основе высокоглиноземистого цемента Secar-71 обладали стойкостью к высокотемпературным деформациям под нагрузкой ниже, чем образцы контрольного состава. Использование боя муллитокорундового состава как компонента керамической связки также снижает термомеханическую стойкость огнеупорного материала.

Из экспериментальной серии огнеупорных образцов базовый состав 10 (на основе высокоглиноземистого цемента марки Secar-80) имел наиболее высокий уровень стойкости к высокотемпературным деформациям под нагрузкой, сопоставимый с контрольным образцом «К».

Практическое апробирование технологии получения изделий сложной конфигурации методом вибролитья осуществлено при изготовлении изделий-капселей, используемых для обжига керамических порошков и корундовых изделий (рис. 4.7) [142–143].

Капсель максимально приближен к огнеупорной оснастке, используемой в технологических процессах при обжиге алюмооксидной керамики. Изготовленная методом вибролитья партия капселей (10 шт.) выдержала без разрушения более 40 теплосмен.

Таким образом, исследования показали, что метод вибролитья с применением в составе огнеупоров ВГЦ марки Secar-80 позволяет изготавливать крупногабаритные огнеупорные изделия сложной конфигурации, которые способны выдерживать механические нагрузки на изгиб при температуре 1650–1700 °С. Достигнутый эффект связан с переводом соединений $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, обеспечивающих реологические характеристики составу при формовании, в более высокотемпературное соединение – $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) в процессе обжига огнеупорного изделия при температуре 1650 °С.



Рисунок 4.7 – Опытный образец-капсель размером 255 x 200 x 165 мм
(толщина стенки 7 мм)

Образцы огнеупора состава 10 с высокой термомеханической стойкостью испытывались в аккредитованной лаборатории огнеупоров Тагильского огнеупорного завода по ГОСТ 4070-2000. В ходе испытаний не зафиксировано деформационных явлений образцов при максимальной температуре 1700 °С, огнеупорность состава составила более 1770 °С.

Выводы по главе 4

1. Наиболее рациональной технологией формования огнеупорных изделий сложной конфигурации и больших габаритов является способ вибролитья смеси на основе высокоглиноземистого цемента, поскольку данный метод по сравнению с прессованием не требует использования дорогостоящего оборудования (прессов с большим усилием и массивных сложной конструкции пресс-форм), исключает негативное влияние грубодисперсных, абразивных пресс-порошков на быстрый износ технологической оснастки (пресс-формы).

2. В составе исходного высокоглиноземистого цемента марки Secar-80 обнаруживаются соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и следы $\text{Al}(\text{OH})_3$. После затворения процессы твердения сопровождаются образованием кристаллических форм гидроалюминатов кальция и гидрооксида алюминия.

3. Процессы дегидратации гидроалюминатов кальция и гидрооксида алюминия происходят в широком интервале температур от 200 до 800 °С, о чем свидетельствует четыре эндозффекта на кривой ДСК и потери массы (ТГ). На кривой ТГ отмечаются четыре участка с разной скоростью потери массы, из которых первый участок связан с удалением адсорбированной воды, а остальные принадлежат дегидратации разных соединений.

4. Использование в составах корундовой шихты тонкодисперсного глинозема марки ГН ($d_{\text{cp}} = 2\text{--}4$ мкм) и высокоглиноземистого цемента марки Secar-80, в соотношении глинозем: ВГЦ как 1,86 : 1, обеспечивает огнеупорной шихте реологические свойства, позволяющие принять заданную форму изделия при наложении вибрации. При высокотемпературном обжиге (до 1650 °С) менее огнеупорные соединения алюминатов кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) за счет химического взаимодействия с тонкодисперсным глиноземом образуют высокоогнеупорное соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), которое совместно с мелкозернистым корундом скрепляет крупные

зерна наполнителя и создает фрагментарную структуру огнеупора, обладающего высокой термомеханической стойкостью.

5. Содержание высокоглиноземистого цемента в огнеупорной шихте должно определяться как с позиции достижения заданной огнеупорности и стойкости к высокотемпературным деформациям материала, так и с точки зрения степени технологичности процесса формования изделия. Для исследуемых корундовых огнеупоров на основе электрокорунда различных фракций и тонкомолотого глинозема оптимальное содержание ВГЦ составляет 7–8 мас.%, при этом обеспечивается хорошая удобоукладываемость смеси в форму и высокая стойкость к высокотемпературным деформациям материала. Водоцементное отношение (В/Ц), согласно экспериментальным данным для подобных масс, равно 0,95–1,00. Повышенное значение В/Ц по сравнению с нормируемым связано с наличием в шихте тонкодисперсного глинозема.

6. Достигнутые показатели по термомеханической стойкости разработанных составов огнеупоров на основе высокоглиноземистого цемента Secar-80 и глинозема марки ГН с наполнителем в виде юргинского электроплавленного корунда не уступают лучшим образцам импортных огнеупоров. Повышенные значения термомеханической стойкости обусловлены образованием β - Al_2O_3 из компонентов керамической связки при спекании и образованием фрагментарной структуры черепка, состоящего из кристаллического каркаса зерен электрокорунда, скрепленного мелкозернистой (1–5 мкм) керамической связкой алюмокальциевого и корундового составов.

Глава 5. Разработка технологии изготовления огнеупорной оснастки для обжига алюмооксидной керамики

На основе полученных результатов проведённых исследований разработана базовая технология получения огнеупорной оснастки для обжига алюмооксидной керамики, установлены технологические режимы изготовления оснастки различной конструкции с учетом особенностей печного оборудования серийного производства АО «НЭВЗ-Керамикс».

5.1 Номенклатура огнеупорной оснастки для обжига керамических изделий

АО «НЭВЗ-Керамикс» выпускает изделия из различных видов керамики (алюмооксидная, форстеритовая, конденсаторная и др.). Вместе с тем, основным видом керамики для предприятия является алюмооксидная керамика с содержанием Al_2O_3 от 95 (ВК-95) до 99,8 % (ВК-100).

Из данного вида керамики изготавливаются изделия различного назначения, такие как изоляторы для электронно-оптических преобразователей, вакуумных дугогасительных камер, различные детали для ламп СВЧ-диапазона, подложки для электронной промышленности, а также элементы защиты военной техники (бронекерамика) и биокерамика для протезирования. Температура обжига алюмооксидных изделий может отличаться для изделий с различным содержанием Al_2O_3 , зависит от габаритов изделий и колеблется от 1600 до 1700 °С. Масса обжигаемых изделий колеблется от нескольких грамм до 12 кг. Многообразие видов обжигаемых изделий создает свои особенности их садки в печь и определяет конфигурацию огнеупорной оснастки.

Номенклатура изделий огнеупорной оснастки включает изделия как простой формы в виде плиты, призмы, так и сложной формы в виде объемно-полых капсулей, фигурных стоек (табл. 5.1, рис. 5.1).

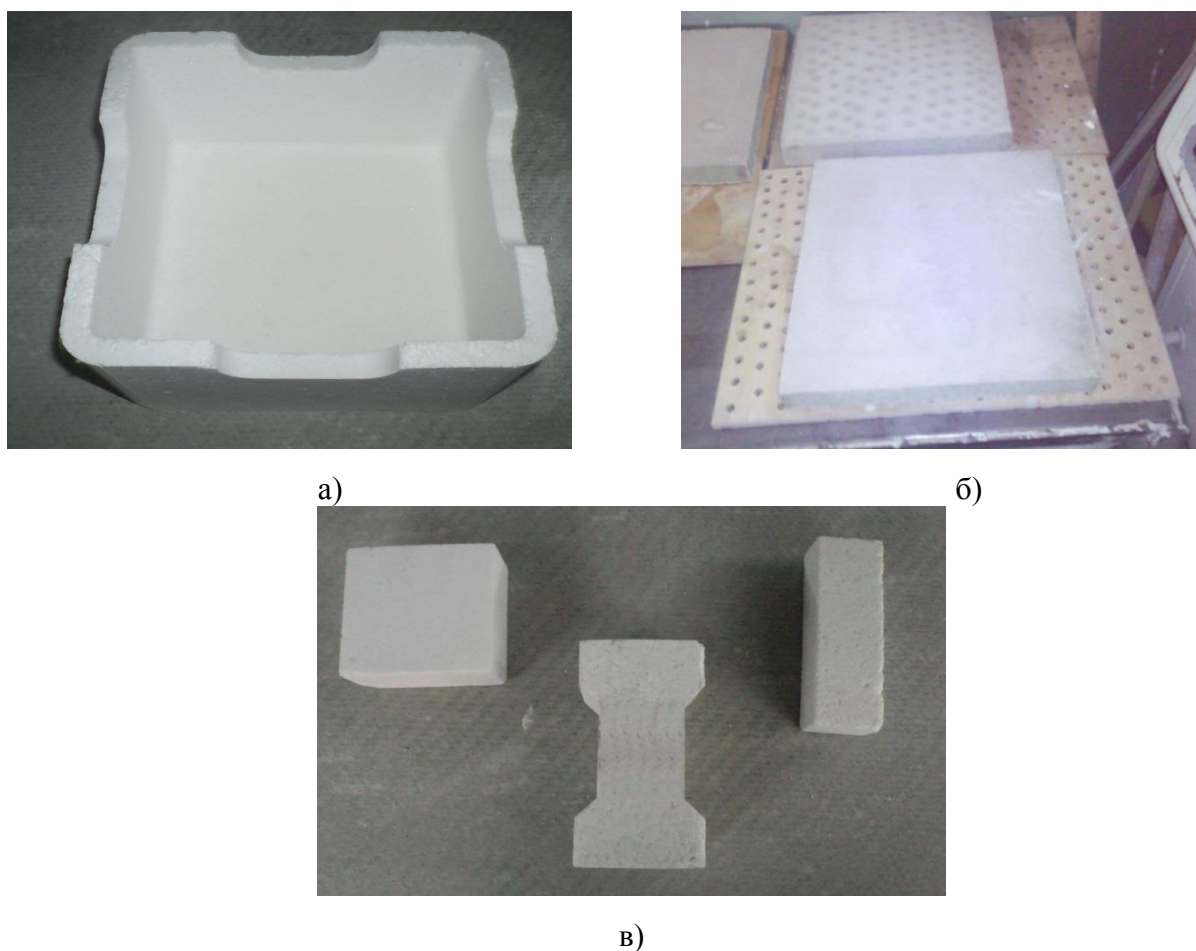


Рисунок 5.1 – Виды огнеупорных изделий, используемых при производстве технической керамики; а) капсуль К 2659, б) плита А 6973, стойки П 10407, П 10408, К 2660

Таблица 5.1 – Размерные параметры огнеупорных изделий

Тип изделия	Размеры, мм		
	Ширина	Длина	Высота
Стойка П 10407	40	80	80
Стойка П 10408	30	35	120
Стойка К 2660	60	60	120
Капсуль К 2659	210	220	120
Плита А 6973	330	320	30

Для производства крупногабаритных изделий сложной формы, как было указано ранее, выбран метод вибролитья из огнеупорной смеси, для изделий меньших габаритов и простой формы – технология полусухого прессования. Технология вибролитья разработана с использованием состава шихты № 10 (табл. 4.4). Для изделий, изготавливаемых методом прессования, был использован скорректированный состав (К–7) из серии муллитокорундовых огнеупоров с

наполнителем в виде электрокорунда, а в качестве компонентов керамической связки: смесь глинозема марки ГН и обогащенного каолина марки КЖФ.

Корректировка состава муллитокорундовой шихты осуществлялась с учетом полученных результатов экспериментов с корундовыми огнеупорными смесями, согласно которым получены образцы с высокими физико-механическими свойствами при увеличенном содержании наполнителя (электрокорунда) до 80 мас.%. Поэтому соотношение наполнитель : связка в составе К–7 для прессуемых изделий принят равным 60 : 40.

С учетом формы изделия, механической нагрузки при эксплуатации огнеупорной оснастки для практической реализации рекомендован ряд составов шихт огнеупоров (табл. 5.2) и выбраны технологические схемы с установленными режимами изготовления указанной продукции.

Таблица 5.2 – Составы шихты огнеупорной оснастки, рекомендуемые для применения в производстве технической керамики

Тип огнеупора	Способ формования	Состав	Содержание компонента, мас.%				
			Юргинский электрокорунд фракция, мм		Глинозем марки ГН	Каолин марки КЖФ	ВГЦ Secar-80
			< 0,5	3–0,5			
Стойки П 10407 П 10408 К 2660	Прессование	К–7	15	45	25,2	14,8	-
Капселей К 2659	Вибролитье	№ 10	35	45	13	-	7
Плита А 6973							

Конфигурация, габаритные размеры, технические параметры изделия огнеупорной оснастки определяются видом печного оборудования и приемами садки обжигаемых изделий. На производственной площадке АО «НЭВЗ-Керамикс» по производству алюмооксидной керамики используется современное печное оборудование, которое позволяет обжигать изделия из различных видов керамики по заданному температурному режиму до температур 1750 °С.

Основными производственными мощностями участка «Обжиг» АО «НЭВЗ-Керамикс» являются: газовые печи периодического действия Wistra 1 и 2 (Германия) (рис. 5.2) и туннельная печь Wistra 3 (рис. 5.3).



Wistra 1



Wistra 2

Рисунок 5.2 – Газовые печи Wistra 1 и 2

Печи периодического действия Wistra 1, 2 рассчитаны на проведение обжига керамических изделий до 1750 °С. Обжиг изделий осуществляется на специальных вагонетках, на которых с помощью огнеупорной оснастки собирается этажерка в несколько ярусов (рис. 5.3).

Этажерка для обжига изделий является сборной и состоит из огнеупорных плит, на которых непосредственно располагаются обжигаемые изделия, и двух видов стоек, которые устанавливаются в углах и центре плиты (рис. 5.3).



а



б

Рисунок 5.3 – Вагонетка для обжига керамических изделий в печах Wistra 1 и 2 (а – собранная; б– в процессе сборки)

Газовая печь туннельного типа Wistra 3 предназначена для обжига керамических изделий при температуре до 1700 °С (рис. 5.4).



Рисунок 5.4 – Газовая печь туннельного типа Wistra 3

Обжиг изделий осуществляется на вагонетках, которые одна за другой проталкиваются по каналу печи с помощью механического толкателя. В качестве оснастки для обжига используются огнеупорные капсулы, в которые загружаются обжигаемые изделия. Капсулы на вагонетки размещаются один на другой в этажерку, как показано на рис. 5.5.



Рисунок 5.5 – Вагонетки печи Wistra 3 с загруженными изделиями

5.2 Характеристика сырья, полупродуктов

Характеристики исходных материалов, полупродуктов, используемых для изготовления высокотемпературного огнеприпаса, приведены в табл. 5.3.

Исходное сырье используется в основном отечественного производства, за исключением высокоглиноземистого цемента (ВГЦ).

Таблица 5.3 – Характеристика сырья, полупродуктов

Наименование сырья, полупродуктов	Государственный или отраслевой стандарт, СТП, технические условия, регламент или методика на подготовку сырья	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели
Корунд белый электроплавленный фракции 3–0,5 мм;	ТУ3989-027-00221066-01	Содержание Fe_2O_3	Не более 0,40 мас. %
		Содержание фракции < 0,5мм	Не более 5,00 мас. %
Корунд белый электроплавленный фракции 0,5–0 мм		Содержание Fe_2O_3	Не более 0,40 мас. %
		Содержание фракции > 0,5мм	Не более 5,00 мас. %
Глинозем марки ГН	ГОСТ 30559-98	Содержание Fe_2O_3	Не более 0,03 мас. %
		Содержание SiO_2 ,	Не более 0,10 мас. %
		Содержание Na_2O	Не более 0,10 мас. %
Каолин марки КЖФ	ТУ5729-090-002845-30-00	Содержание Fe_2O_3	Не более 0,80 мас. %
		Содержание K_2O ,	Не более 0,60 мас. %
		Содержание Na_2O	Не более 0,40 мас. %
Лигносulfонат технический	ТУ54-028-00279580-97	-	-
Вода питьевая	ГОСТ 2874-82	-	-
Водный раствор лигносульфоната технического	РАСЛ 60101.00074	Плотность	1,1–1,3 г/см ³
Высокоглиноземистый цемент марки Secar-80	Сертификат производителя	Содержание Al_2O_3	Не менее 80,00 мас. %
		Содержание SiO_2 ,	Не более 0,40 мас. %
		Содержание Fe_2O_3	Не более 0,40 мас. %
		Содержание $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	Не более 0,70 мас. %

В табл. 5.4 проведены основные технические требования к изделиям огнеупорной оснастки.

Таблица 5.4 – Технические параметры огнеупорной оснастки

Тип изделия, вид огнеупора	Наименование параметра	Регламентируемый показатель	Достигнутый показатель
Огнеупорные стойки П 10407, П 10408, К 2660	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

5.3 Технологические схемы изготовления огнеупорных изделий

Технологическая схема производства огнеупорных стоек приведена на рис. 5.6

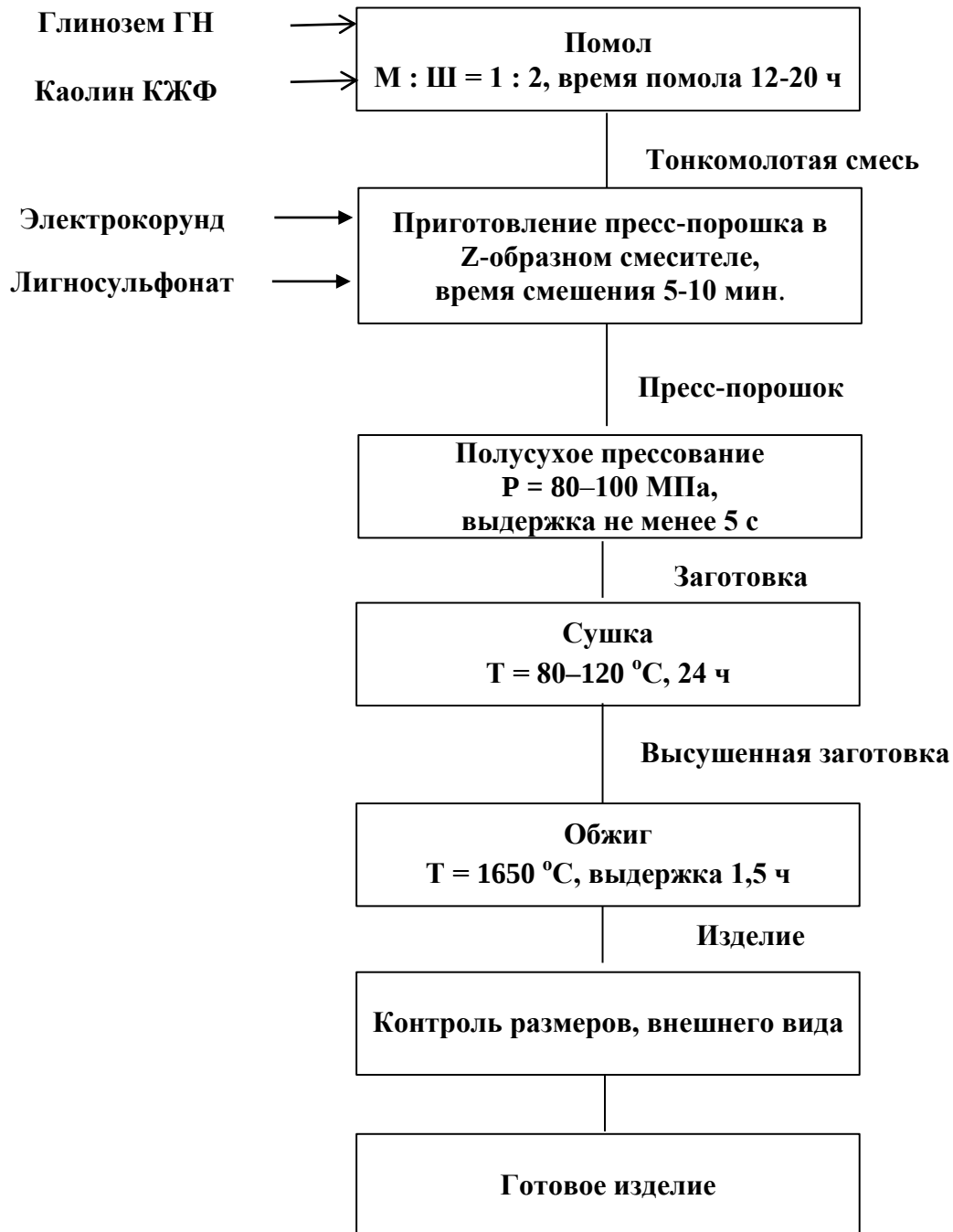


Рисунок 5.6 – Технологическая схема производства огнеупорных стоек П 10407, П 10408, К 2660 методом прессования

Материальный баланс для расчета выхода огнеупорных стоек П 10407, П 10408, К 2660 (в кг на тонну материала) приведен в табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Материальный баланс при изготовлении огнеупорных стоек

№ технологической операции	Наименование технологической операция	Название материала	Вход, кг	Выход, кг	Отходы, кг/%
1	Приготовление тонкодисперсной составляющей прессмассы	Глинозем марки ГН	259,6	252	10,8/3
		Каолин марки КЖФ	152,4	148,0	1,2/3
		Итого по операции 1	412	400	12/3
2	Приготовление прессмассы	Тонкомолотая смесь по п. 1	400	376	24/6
		Электрокорунд белый фракции 3,0–0,5мм	450	423	27/6
		Электрокорунд белый фракции 0,5–0,0 мм	150	141	9/6
		Раствор лигносульфоната технического	63	60	3/5
		Итого по операции 2	1063	1000	60/6
3	Формование	Прессмасса по п. 2	1000	950	50/5
4	Сушка	Заготовки	950	902,5	47.5/5
5	Обжиг	Изделия	902,5	855	45/5
6	Контроль параметров	Изделия	855	820	35/3

Технологическая схема производства огнеупорных капсулей и плит приведена на рис. 5.7.

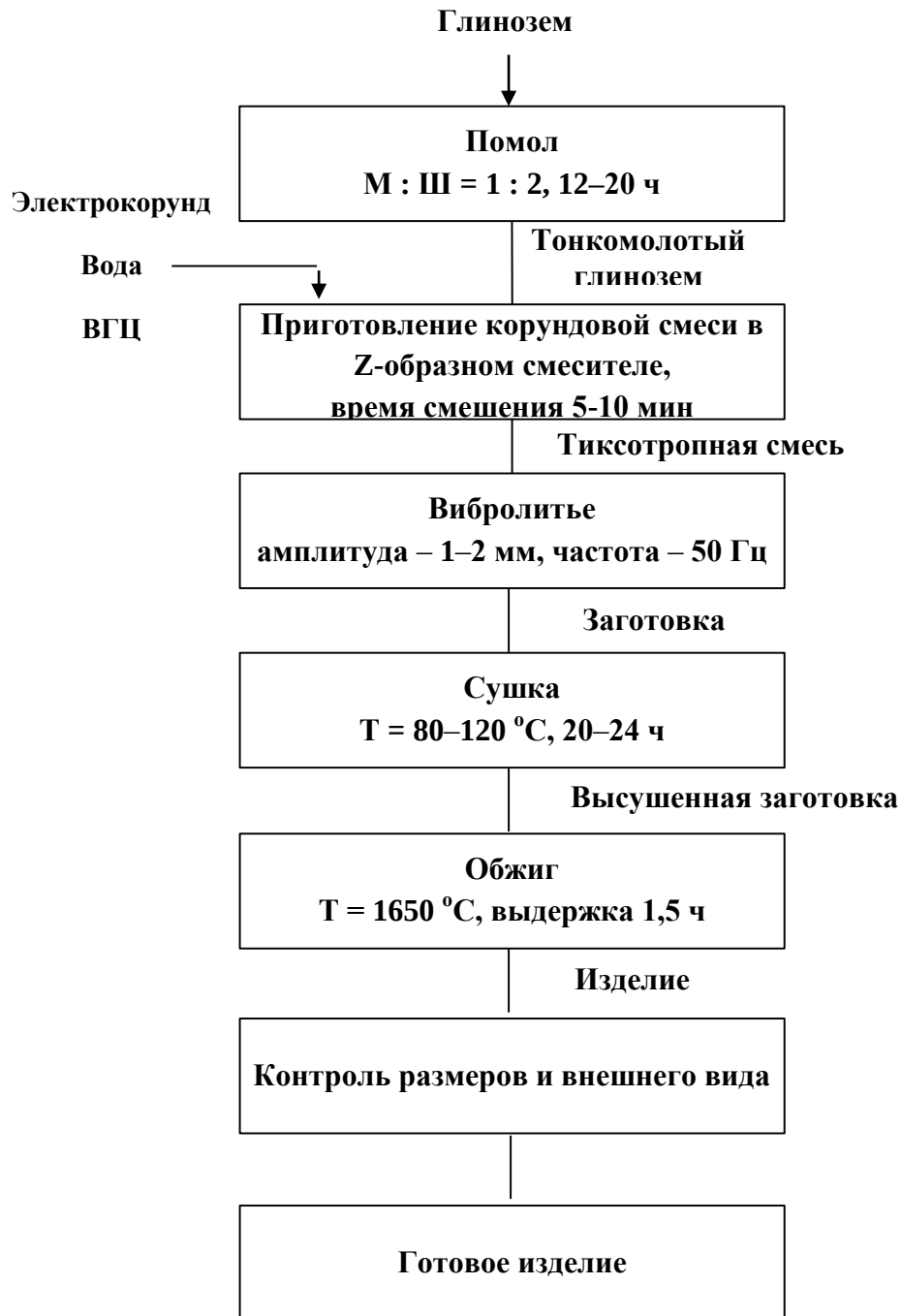


Рисунок 5.7 – Технологическая схема изготовления крупногабаритной плиты и капсуля

Материальный баланс для расчета выхода огнеупорных капсулей и плит (в кг на тонну) приведен в табл. 5.6.

Таблица 5.6 – Материальный баланс при изготовлении капсулей и плит

№ технологической операции	Наименование технологической операция	Название материала	Вход, кг	Выход, кг	Отходы, кг/%
1.	Приготовление тонкомолотой составляющей тиксотропной смеси	Глинозем ГН	134	130	4,2/3
2	Приготовление тиксотропной смеси	Тонкомолотый глинозем по п. 1	130	131,6	8,4/6
		ВГЦ	70	56,4	3,6/6
		Корунд белый фракции 3–0,5 мм	450	423	27/6
		Корунд белый фракции 0,5–0 мм	350	329	21/6
		Вода	70	56,4	3,6/6
		Итого по операции 2	1070	1000	60/7
3.	Формование	Тиксотропная смесь по п. 2	1000	950	50/5
4	Сушка заготовок	Заготовки	950	902,5	47,5/5
5	Обжиг	Изделия	902,5	821,3	81,2/9
6	Контроль параметров	Изделия	821,3	796,7	24,6/3

5.4 Технологические режимы при изготовлении огнеупорной оснастки

Изготовление стоек методом прессования

Сырье для производства огнеупорных стоек поступает на склад предприятия. После проведения входного контроля и получения визы годности для дальнейшего использования в технологии сырьевые компоненты поступают на участок «Массозаготовки».

Операция помола глинозема и каолина.

Приготовление смеси глинозема марки ГН с каолином марки КЖФ при массовом соотношении 1,8 : 1 производится в шаровой мельнице МШ-200 следующим образом: взвешиваются исходные компоненты – 35,3±0,2 кг

глинозема марки ГН и $20,7 \pm 0,1$ кг каолина марки КЖФ, материалы загружаются в шаровую мельницу. В качестве мелющих тел используют корундовые шары. Помол производится в течение не менее 18 часов. Осуществляется контроль порошка на средний размер зерна. При получении показателя $d_{cp} = 2-4$ мкм, молотая смесь выгружается в специальную технологическую емкость. При получении более крупного зерна помол продолжается до достижения требуемого показателя.

Операция приготовления пресс-порошка.

Пресс-порошок для формования огнеупорных стоек готовится на смесителе с Z-образными рабочими лопастями. С учетом рабочей емкости смесителя оптимальный объем пресс-порошка за один цикл приготовления составляет 20–25 кг. Шихтовой состав огнеупора должен соответствовать данным табл. 5.2 и применительно к используемому оборудованию составляет: электрокорунд белый фракции 3,0–0,5 мм в количестве $9 \pm 0,1$ кг, электрокорунд белый фракции 0,5–0 мм в количестве $3 \pm 0,1$ кг, тонкомолотая смесь в количестве $8 \pm 0,1$ кг.

Необходимо периодически проверять чистоту рабочей емкости смесителя и рабочих лопастей, если требуется производить их чистку.

Последовательность загрузки компонентов: вначале в смеситель загружается крупная фракция (3–0,5 мм) электрокорунда белого, включается привод смесителя и при перемешивании в смеситель загружается мелкая фракция (0,5–0 мм) электрокорунда белого, а затем заливается 700–800 г раствора лигносульфоната технического в работающий смеситель, производится перемешивание в течение 2–3 мин. После чего добавляется еще 300–400 г лигносульфоната технического. В процессе перемешивания в смеситель небольшими порциями (около 1 кг) загружается тонкомолотая смесь и добавляются остатки лигносульфоната. По окончании загрузки тонкомолотой смеси производится перемешивание в течение не менее 5 мин. и осуществляется контроль пресс-порошка на влажность. Содержания связующего определяется на экспресс-анализаторе «Элвиз-2» и должно

составлять 5,5–7 %. При соответствии результатов анализа заданным показателям производится выгрузка массы с последующей протиркой ее через сито с ячейкой 5 мм. Подготовленный пресс-порошок затаривается в технологическую тару (пластиковые коробки либо полиэтиленовые мешки).

Операция прессования заготовки.

Прессование огнеупорных стоек производится на гидравлическом прессе ПА 6332 с применением необходимой пресс-оснастки.

Дозировка пресс-порошка в матрицу пресс-формы осуществляется в виде навески, разравнивается резиновым шпателем и производится прессование при давлении 80–100 МПа, с выдержкой не менее 5 секунд и скоростью нагружения 25–30 МПа/с. После формования заготовка контролируется по высоте. Корректировка высоты прессованной заготовки производится изменением навески пресс-массы.

Операция сушки и обжига заготовки.

Сушка прессованных заготовок осуществляется в камерных сушилках типа «Фриз». После сушки заготовки направляются на окончательный обжиг в печи WISTRA 1, 2, 3.

Обжиг огнеупорных стоек производится по режиму, приведенному на рис. 3.6. После обжига изделия подвергаются контролю на соответствие требованиям чертежа на изделие.

Изготовление плит и капсул методом вибролитья

Операция измельчения и приготовления корундовой смеси.

Помол глинозема марки ГН производится в шаровой мельнице МШ-200 при соотношении М : Ш = 1 : 2 в течение не менее 18 часов. Степень помола порошка контролируется на средний размер зерна. При получении показателя ($d_{ср} = 2\text{--}4$ мкм), молотый глинозем выгружается в специальную технологическую емкость. В случае более крупного зерна помол продолжается до достижения требуемого показателя.

Корундовую смесь для формования огнеупорных плит и капсул готовят в смесителе с Z-образными рабочими лопастями.

В смеситель засыпается электрокорунд белый фракции 3–0,5 мм в количестве $9 \pm 0,1$ кг, электрокорунд белый фракции 0,5–0 мм в количестве $7 \pm 0,1$ кг, тонкомолотый глинозем в количестве $2,6 \pm 0,1$ кг и ВГЦ марки «Secar-80» в количестве $1,4 \pm 0,05$ кг. Производится смешение компонентов 2–3 мин. Далее в шихту постепенно (порциями) наливается 1,2 л. воды и производится перемешивание в течение не менее 5 мин. Затем отбирается проба корундовой смеси для проведения теста на растекаемость. Анализ на растекаемость проводится путем размещения небольшого количества бетонной смеси (около 50 г) в форму на вибростоле типа СМЖ с включенной вибрацией. При этом должно произойти растекание смеси по поверхности формы. При отрицательных результатах пробы необходимо увеличить влажность корундовой смеси на 0,5 % до получения положительного результата теста, после чего выгрузить из смесителя в пластиковую или алюминиевую емкость. После затворения водой смесь пригодна для использования в течение 40–60 мин.

Операции вибролитья, сушки и обжига.

Формование огнеупорных плит и капсул производится на вибростоле типа СМЖ с применением вибрации на частоте 50 Гц и амплитуде 1–2 мм.

Вибрация прекращается после завершения выхода пузырьков воздуха из заготовки. Заготовка выдерживается в форме при нормальных условиях в течение 6–8 часов, после чего заготовка передается на операцию сушки.

Сушка отлитых заготовок осуществляется в сушильном шкафу типа «Фриз» при температуре 80–120 °С не менее 24 часов. После сушки заготовки обжигаются в печах WISTRA 1, 2, 3 по режиму, описанному на рис. 3.16 (глава 3).

После обжига изделия подвергаются контролю на соответствие требованиям чертежа на изделие.

Выводы по главе 5

На основании предложенных составов огнеупорных материалов, технологических схем и режимов производства огнеупорной оснастки для печей Wistra 1, 2, 3 была разработана базовая технология изготовления огнеупорных изделий методом прессования и вибролитья. В табл. 5.7 приведены достигнутые технологические показатели при производстве огнеупорной оснастки серийного производства.

Таблица 5.7 – Технологические и технические параметры разработанных огнеупоров, изготовленных в производственных условиях

Тип изделия	Выход годных изделий при производстве, %	Среднее количество циклов обрачиваемости
Стойки	97	153
Плита	93	59
Капсель K2601	88	41

Заключение

Для достижения поставленной цели и решения сформулированных задач согласно принятой методологии работы по созданию огнеупорных материалов на основе корунда и муллита с заданной фрагментарной структурой, обладающих повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям, проведены следующие исследования:

- осуществлен анализ химического, фазового, дисперсного составов и структурных особенностей исходных компонентов: юргинского электрокорунда, бокситогорского глинозема марки ГН, обогащенного каолина марки КЖФ (месторождение «Журавлиный лог»), высокоглиноземистого цемента марки Secar (Франция);

- определены предпочтительные соотношения оксидов для получения высокотемпературной керамической связки и составов шихты огнеупоров на основании анализа диаграмм состояния систем: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$; $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$, при этом произведена оценка фазового состава и структуры импортных огнеупоров успешно используемых в настоящее время в производстве технической керамики;

- изучены физико-химические процессы, протекающие при нагревании смеси компонентов керамических связок и муллитокорундовых, корундовых составов шихт до 1600 °С, структурнофазовые особенности обожженных огнеупорных материалов;

- осуществлена разработка рациональных технологических приемов формования огнеупорных изделий различной конфигурации методами полусухого прессования и вибролитья.

В ходе исследования установлено:

- исходные компоненты (юргинский электрокорунд, бокситогорский глинозем марки ГН, обогащенный каолин марки КЖФ, высокоглиноземистый цемент марки Secar-80) по химическим, фазовым, гранулометрическим составам и структурным характеристикам

соответствуют предъявляемым техническим требованиям и могут быть использованы для проектирования огнеупорных материалов с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям;

– достижение высоких показателей по огнеупорности и стойкости к высокотемпературным деформациям материалов на основе корунда и муллита согласно диаграмме состояния $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ возможно при соотношении оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ как 3 : 2 с содержанием Al_2O_3 более 72,0 мас.%, а для системы $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ при содержании Al_2O_3 более 85 мас.%.

– импортная огнеупорная оснастка, успешно используемая в настоящее время в производстве технической керамики, имеет муллитокорундовый состав и структуру фрагментарного типа;

– процессы, протекающие при нагревании до 1600 °С огнеупорных составов шихт, включающих огнеупорный наполнитель и исходные компоненты керамической связки, сопровождаются разложением исходных компонентов, синтезом муллита в широком интервале температур от 520 до 1600 °С и образованием высокотемпературной керамической связки. Состав керамической связки в зависимости от вида исходных компонентов представлен: для составов (каолин + глинозем) – зернами корунда с размерами 1–5 мкм и муллита с игольчатой формой кристаллов; для составов (высокоглиноземистый цемент + глинозем) – мелкозернистым $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и зернами корунда. Образующаяся при совместном нагревании с наполнителем высокотемпературная керамическая связка формирует фрагментарную структуру обожженного огнеупора и придает ему высокие термомеханические свойства;

– получение корундовых и муллитокорундовых огнеупорных материалов с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям реализуется с применением отечественных исходных компонентов: электрокорунда Юргинского абразивного завода, бокситогорского глинозема марки ГН, обогащенного каолина марки КЖФ

(«Журавлиный лог», Челябинская область) и высокоглиноземистого цемента с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 80$ мас.%;

– рациональными методами формования огнеупорных изделий на основе разработанных составов с учетом их конфигурации являются: полусухое прессование (для изделий простой формы, небольших размеров) и вибролитье тиксотропных высококонцентрированных корундовых смесей с использованием высокоглиноземистого цемента (для изделий сложной формы и больших размеров).

Таким образом, полученные результаты по синтезу высокотемпературных видов керамической связки и по проектированию муллитокорундовых и корундовых огнеупорных материалов с повышенной устойчивостью к высокотемпературным деформациям могут быть рекомендованы для всей группы алюмосиликатных и глиноземистых огнеупоров (ГОСТ 28874-2004), при этом муллитокорундовый состав связки целесообразно использовать при создании муллитовых и муллитокорундовых огнеупорных материалов, а керамическую связку на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ – при разработке корундовых огнеупорных материалов.

Основные 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 муллитокорундового 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 тонкоигольчатый 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 высококальциевых 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 ($d_{cp} = 2\text{--}4$ 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 игольчатым 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 ($d_{cp} = 2\text{--}4$ 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 $\beta\text{-}Al_2O_3$ 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, исключающий 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 литературы

1. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин – М.:Металлургия, 1988. – 528 с.
2. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
3. Кащеев, И. Д. Свойства и применение огнеупоров. – М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.
4. Полубояринов, Д. Н. Высокоглиноземистые керамические и огнеупорные материалы / Д. Н. Полубояринов, В. Л. Балкевич, Р. Я. Попильский. – М.: Промстройиздат, 1960. – 231 с.
5. Кайнарский, И. С. Процессы технологии огнеупоров. – М.: Metallurgy, 1969. – 350 с.
6. Карклит, А. К. Огнеупоры из высокоглиноземистого сырья / А. К. Карклит, Л. А. Тихонова. – М.: Metallurgy, 1974. – 152 с.
7. Будников, П. П. Технология керамики и огнеупоров. – М.: Госстройиздат. 1962. – 708 с.
8. Бакунов, В. С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В. С. Бакунов, Д. Н. Полубояринов, Р. Я. Попильский. – М.: Metallurgy, 1977. – 304 с.
9. Семченко, Г. Д. Конструкционная керамика и огнеупоры. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. – 324 с.
10. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учебное пособие для металлургических специальностей вузов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев. – М.: Metallurgy, 1996. – 608 с.
11. Карклит, А. К. Производство огнеупоров полусухим способом / А. К. Карклит, А. П. Ларин, С. А. Лосев, В. Е. Верниковский. – М.: Metallurgy, 1981. – 320 с.
12. Павлушкин, Н. М. Спеченный корунд. – М.: Промстройиздат, 1961. – 208 с.

13. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов / под ред. проф. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
14. Будников, П. П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, Д. Н. Полубояринов. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 553 с.
15. Балкевич, В. Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
16. Огнеупоры и их применение / под ред. Я. Инамуры. – М.: Металлургия, 1984. – 446 с.
17. Юшкевич, М. О. Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – 350 с.
18. Пивинский, Ю. Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. В 2-х т. т. 1. – СПб.: Стройиздат, 2003. – 242 с.
19. Вакалова, Т. В. Управление процессами фазообразования и формирования структуры и функциональных свойств алюмооксидной керамики: дис. док. техн. наук: 05.17.11. – Томск., 2006. – 372 с.
20. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / под ред. Г. Роучка., Х. Вутнау. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 392 с.
21. Эванс, А. Г. Конструкционная керамика / А. Г. Эванс, Т. Г. Лэнгдон. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
22. Бааске, А. Огнеупорные материалы: разработки, тенденции, доступность / А. Бааске, Д. Дюберс, Р. Фандрих и др. // Черные металлы. – 2011. – № 9. – С. 32–39.
23. Аксельрод, Л. М. Развитие огнеупорной отрасли – отклик на запросы металлургии / Л. М. Аксельрод // Черная металлургия. – 2013. – № 3. – С. 125–142.
24. Вовченко, Е. А. Состояние и тенденции рынка огнеупоров России и Украины: материалы международной конференции «Технологии и оборудование для производства огнеупоров. Использование новых видов огнеупорных изделий в металлургической промышленности –

М., Теплоэнергетик, 2006 – С. 15–24.

25. Семченко, Г. Д. Неформованные огнеупоры: Учебное пособие. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2007. – 304 с.

26. Мягков, А. С. Перспективы развития российских предприятий по производству огнеупоров. [Электронный ресурс] / А. С Мягков. – Управление экономическими система – Электрон. науч. журн. – Режим доступа: <http://uecs.ru/uecs54-542013/item/2215-2013-06-24-06-41-56>, свободный.

27. Хорошавин, Л. Б. Состояние и перспективы развития огнеупорной промышленности России [Электронный ресурс]. 2008. Режим доступа: <http://lib.znate.ru/docs/index-114293.html>, свободный.

28. Смирнов, А. Н. Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов и изделий в условиях трансформации требований металлургов к огнеупорной продукции // Современные огнеупоры: ресурсосбережение и применение в металлургических технологиях: сборник научных трудов. – Донецк: Ноулидж. – 2013. – С. 5–14.

29. Щедегубов, В. Д. Анализ состояния производства и потребления огнеупоров // Новые огнеупоры. – 2002. – № 1. – С.111–114.

30. Аксельрод, Л. М. Огнеупорная промышленность Китая на подъеме / Л. М. Аксельрод, Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 10. – С. 44–49.

31. Очагов, И. Г. Перспективы развития мировой огнеупорной промышленности // Новые огнеупоры. – 2002. – № 7. – С. 51–52.

32. Очагов, И. Г. Направления развития мировой огнеупорной промышленности // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 71–74.

33. Кащеев, И. Д. Оксидноуглеродистые огнеупоры. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с.

34. Земляной, К. Г. Исследование возможности оценки технологических свойств графита / К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев // Новые огнеупоры. – 2015. – № 3. – С. 108–150.

35. Кащеев, И. Д. Исследование структуры и свойства графитов для

производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. – 2015. – № 11. – С. 8–13.

36. Суворов, С. А. Спеченные термостойкие силикатные материалы / С. А. Суворов, Н. В. Долгушев, А. И. Поникаровский, и др // Огнеупоры и техническая керамика. – № 3. – С. 2–5.

37. Суворов, С. А. Высокоглиноземистый бетонные смеси для монолитной футеровки тепловых агрегатов / С. А. Суворов, А. П. Шевчик // Новые огнеупоры. – 2011 – № 3. – С. 68.

38. Суворов, С. А. Периклазовые массы для монолитной футеровки с повышенной коррозионной стойкостью / С. А. Суворов, А. П. Шевчик // Новые огнеупоры. – 2011 – № 3. – С. 68.

39. Суворов, С. А. Плавленные легированные шпинельные материалы / С. А. Суворов, Н. В. Арбузова // Новые огнеупоры. – 2010 – № 4. – С. 60.

40. Шевчик, А. П. Идентификация сосуществующих фаз в огнеупорах с участием хромиталантана / А. П. Шевчик, С. А. Суворов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009 – № 7–8. – С. 55–59.

41. Суворов, С. А. Проектирование минерального и химического состава многокомпонентных материалов / С. А. Суворов, В. В. Козлов, Е. А. Вихров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010 – № 6. – С. 3–6.

42. Суворов, С. А. Термодинамическое моделирование эволюции фаз карбонированного корундового огнеупора / С. А. Суворов, А. П. Дука, В. В. Козлов, Н. В. Арбузова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015 – № 11–12. – С. 3–9.

43. Суворов, С. А. Огнеупоры на основе титаната алюминия и минералов группы силлиманита / С. А. Суворов, А. В. Русинов, В. Н. Фищев, А. Н. Игнатьева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011 – № 7–8. – С. 3–7.

44. Орданьян, С. С. О некоторых тройных системах с участием тугоплавких соединений как основе композиционных керамоматричных материалов / С. С. Орданьян, Д. П. Данилович, Д. Д. Несмелов,

В. И. Румянцев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010 – № 7–8. – С. 21–25.

45. Перевислов, С. Н. Влияние методов подготовки оксидов на механические свойства жидкофазноспеченных карбидкремниевых материалов / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015 – № 10. – С. 23–28.

46. Пивинский, Ю. Е. Керамические вяжущие – ВКВС и керамобетоны на основе обожженного боксита / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, П. В. Дякин, С. В. Вихман, С. С. Орданьян // Новые огнеупоры. – 2010 – № 4. – С. 54.

47. Перевислов, С.Н. Соосаждение оксидов из растворов солей на поверхности частиц карбид кремния / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, С. В. Вихман, и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015 – № 9. – С. 9–15.

48. Власов, Е. А. Керамические материалы в катализе. Часть 4. Система AlN-NiO-Ni / Е. А. Власов, И. Б. Пантелеев, А. А. Смирнов, и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011 – № 11. – С. 12–17.

49. Пивинский, Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. В 2-х т. т. 2. – СПб.: Стройиздат, 2003. – 688 с.

50. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Низкоцементные бетоны, наливные вибрационные тиксотропные массы (обзор) // Огнеупоры и техническая керамика. – 1990. – № 7. – С. 1–6.

51. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Бесцементные бетоны (обзор) / Ю. Е. Пивинский, М. А. Трубицын // Огнеупоры и техническая керамика. – 1990. – № 8. – С. 6–16.

52. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Взаимосвязь состава, структуры и некоторых свойств // Огнеупоры и техническая керамика. – 1993. – № 3. – С. 5–11.

53. Пивинский, Ю. Е. Исследование в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 2. Характеристика исходных компонентов и отливок на основе ВКВС

композиционного состава. Изучение начальной стадии процессов их спекания и муллитизации / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. – 2015. – № 10. – С. 50–57.

54. Пивинский, Ю. Е. Исследование в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 3. Влияние температуры обжига на спекание и муллитизацию материалов, полученных на основе ВКВС композиционного состава / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков // Новые огнеупоры. – 2015. – № 12. – С. 24–33.

55. Карклит, А. К. Огнеупорные изделия, материалы и сырье: справочник. – 4-е изд. / А. К. Карклит, Н. М. Пориныш, Г. М. Каторгин и др. – М.: Металлургия, 1991. – 416 с.

56. Кащев, И. Д. Огнеупоры: материалы, изделия, свойства и применение: каталог-справочник. Кн. 1. / И. Д. Кащев, М. Г. Ладыгичев, В. Л. Гусовский – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 336 с.

57. Путилин, Ю. М. Синтез минералов и экспериментальные исследования./ Ю. М. Путилин, А. А. Шапошников. – М.: Недра, 1981. – 172 с.

58. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.

59. Куколев, Г. В. Химия кремния и физхимия силикатов. – М.: Высшая школа, 1966. – 250 с.

60. Августиник, А. И. Керамика. – Л.: Лениздат, 1975. – 591 с.

61. Будников, П. П. Влияние малых добавок на муллитобразование при низких температурах // АН СССР. Силикаты и оксиды в химии высоких температур. – 1963. – 231 с.

62. Павлов, В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977. – 272 с.

63. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1972. – 250 с.

64. Абдрахимова, Е. С. Формирование муллита при обжиге

кислотоупоров / Е. С Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. – 2003. – № 4. – С. 26–31.

65. Будников, П. П. К термодинамике изменений каолинита при нагреве / П. П. Будников, О. П. Мchedlov-Петросян // ДАН СССР. – 1972. №12. – С. 349–356.

66. Брегг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брегг, Г. Кларинбулл. – М.: Мир, 1967. – 391 с.

67. Бриндли, Г. В. Реакционная серия каолин-муллит / Г. В. Бриндли, М. Накахира // Вопросы минералогии глин – М.: Наука, 1962. – С. 90–135.

68. Chakraborti, A. K. Revision of transformation of kaolinite to Myllite // J. Am. Ceram. Soc. – 1978. – V. 61. № 3–4. – P. 170–173.

69. Гавриш, Д. И. Огнеупорное производство. В 2-х т., т 1. – М.: Металлургия, 1965. – 580 с.

70. Масленникова, Г. Н. Технология электрокерамики – М.: Энергия, 1974, – 224 с.

71. Хаджи, В. Е. Синтез минералов. В 2-х т. т 1 / В. Е. Хаджи, Л. И. Цинобер, Л. М. Штеренлихт. – М.: Недра, 1987. – 487 с.

72. Эйтель, В. Физическая химия силикатов. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962, – 1056 с.

73. Луханин М. В. Влияние природы алюминийсодержащего соединения и механической активации смесей с каолином на синтез муллита / М. В. Луханин, Е. Г. Аввакумов, С. И. Павленко и др. // Известия вузов. Черная металлургия – 2006. – № 6. – С. 61–62.

74. Патент РФ № 2463275. Способ получения муллита Заявлено 27.04.2011. Опубликовано 10.10.2012.

75. Абдрахимова, Е. С. К вопросу о муллите / Е. С Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 3. – С. 40–46.

76. Вольхин, В. В. Образование муллита в высокоомогенных смесях оксидов Al_2O_3 и SiO_2 при пониженных температурах / В. В. Вольхин,

И. Л. Казакова, Э. Хальвакс, П. Понгратц // ЖОХ. – 1999. – Т. 69, вып. 12. – С.1948–1952.

77. Будников, П. П. Новая керамика / П. П. Будников, И. А. Булавин, Г. А. Выдрик. – М.: Стройиздат, 1969. – 312 с.

78. Грошева, В. М. Синтетический муллит и материалы на его основе / В. М. Грошева, Д. М. Карпинос, В. М. Панасевич. – Харьков: Техшка, 1971. – 56 с.

79. Дудкин, Б. Н. Влияние полуторных оксидов 3d переходных металлов на свойства синтетического муллита / Б. Н. Дудкин, Б. А. Голдин, И. В. Ключкова, Г. П. Швейкина // Огнеупоры и техническая керамики. – 2001. – № 10. – С. 12–16.

80. Ключкова, И. В. Влияние оксидов Me_2O_3 первого переходного ряда на прочность изделий из муллита / И. В. Ключкова, Б. Н. Дудкин, Г. П. Швейкина, Б. А. Голдин, Л. Ю. Назарова // Вестник Национального технического университета «ХПИ». – 2001. – № 18. – С. 130–134.

81. Дудкин, Б. Н. Влияние оксидов 3d-элементов на свойства муллитовой керамики / Б. Н. Дудкин, И. В. Ключкова, З. И. Кормщикова: доклады IV всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства». – Сыктывкар, 2002. – С. 23–33.

82. Вакалова, Т. В. Особенности синтеза муллита из оксидов в присутствии добавок топаза / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков, Е. В. Алексеев // Новые огнеупоры. – 2004. – № 10. – С. 49–53.

83. Стрельникова, С. С. Синтез и спекание кремнеземсодержащих порошков, полученных золь-гель методом: дис. канд. техн. наук: 05.17.11. – М., 2001. – 191 с.

84. Семченко, Г. Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. – Харьков: Бизнес Информ, 1997. – 144 с.

85. Альмяшева, О. В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов на основе системы $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$: дис.

канд. хим. наук: 02.00.04. – СПб, 2007. – 263 с.

86. Азарова, Т. А. Модифицирование алюмосиликатной керамики муллитовым покрытием // Материаловедение. – 2010. – № 8. – С. 16–21.

87. Путилин, Ю. М. Синтез минералов. В 2-х т. т 2 / Ю. М. Путилин, Ю. А. Белякова. – М.: Недра, 1987. – 256 с.

88. Беляков, А. В. Физико-химические основы получения порошков твердых растворов и сложных оксидов / А. В. Беляков, Е. С. Лукин // труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1987. – вып. 146. – С. 5–17.

89. Балкевич, В. Л. Синтез дезагрегированного тонкодисперсного порошка муллита химическими методами / В. Л. Балкевич, А. В. Беляков, Т. А. Сафронова // Стекло и керамика. – 1985. – № 5. – С. 25–27.

90. Устиченко, В. А. Формирование муллита и его свойства / В. А. Устиченко, Н. В. Питак, В.С. Шаповалов // Огнеупоры. – 1990. – № 7. – С. 19–24.

91. Ключкова, И. В. Муллитообразование в природных объектах и модельных системах: дис. канд. техн. наук: 02.00.01. – Сыктывкар, 1999. – 156 с.

92. Крупа, А. А. Химическая технология керамических материалов / А. А. Крупа, В. С. Городов. Киев: Выща шк., 1990. – 399 с.

93. Примаченко, В. В. Исследование влияния количества нормального электрокорунда на свойства низкоцементной глиноземошпинельной вибрационной бетонной смеси и образцов из нее / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, Л. А. Бабкина, И. В. Хончик, Л. Н. Никулина // сборник научных трудов Украинского НИИ огнеупоров им. А. С. Бережного. – 2013. – № 113. – С. 113–120.

94. Рыщенко, А. С. Мулликокорундовый огнеупор на основе синтезированного высокоглиноземистого шамота / А. С. Рыщенко, Т. Д. Рыщенко, Я. Н. Питак // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 51. – С. 64–68.

95. Балкевич, В. Л. Реологические свойства керамических масс. /

- В. Л. Балкевич, Ю. М. Мосин. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. – 68 с.
96. Гегузин, Я. Е. Почему и как исчезает пустота. – М.: Наука, 1983. – 292 с.
97. Ходаков, Г. С. Физика измельчения. – М.: Наука, 1972. – 307 с.
98. Болдырев, В. В. Механические методы активации неорганических веществ. // Журнал ВХО им. Менделеева. – 1988. – т. XXXIII. – № 4. – С. 374–383.
99. Луханин, М. В. Влияние природы алюминийсодержащего соединения и механической активации на синтез муллита на основе каолина / М. В. Луханин, Е. Г. Авакумов, С. И. Павленко и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 2. – С. 30–32.
100. Murase Y. Phase Transformation of Zirconia by Ball-Milling / Y. Murase, E. Kato. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1979. – vol. 62, № 9–10. – P. 527.
101. Осокин, А. П. Механохимическая активация – перспективное направление в совершенствовании силикатных материалов / А. П. Осокин, Л. М. Сулименко: труды Международной научно - практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее», в 2 т. М.: Информатизация образования, 2003. – т. 1. – С. 144–162.
102. Пивинский, Ю. Е. Керамические вяжущие и керамобетоны. – М.: Металлургия, 1990. – 270 с.
103. Araki, S. Refractory Industry in Japan and the Japan Refractories Association. // Taikabutsu overseas. – 1999. – vol. 19, № 2. – P. 54–56.
104. Шишкин, С. Ф. Процесс эжектирования твёрдых частиц в струйной мельнице: материалы Международной научно-технической конференции «Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов» Екатеринбург.: УПИ, 2000, – С. 230–233.
105. Гавриш, Д. И. Огнеупорное производство. В 2-х т. т. 2. – М.: Металлургия, 1965. – 584 с.
106. Кашеев, И. Д. Влияние способа измельчения порошков электроплавленного корунда на их свойства / И. Д. Кашеев, К. Г. Земляной // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2004. – № 7. – С. 512–522.

107. Земляной, К. Г. Влияние способа получения дисперсионных порошков огнеупорных материалов на их свойства: сборник материалов всероссийской конференции «Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства». – Сыктывкар, 2002. – С. 166–260.

108. Песчанская В. В. Влияние длительности помола электрокорунда на свойства низкоцементного бетона / В. В. Песчанская, А. С. Макарова // Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 57. – С 504 – 509.

109. Верещагин, В. И. Функциональная керамика. / В. И. Верещагин, П. М. Плетнев, А. П. Суржиков и др. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. – 350 с.

110. Попильский, Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.

111. Попильский, Р. Я. Прессование керамических порошков / Р. Я. Попильский, Ф. В. Кондрашев. – М.: Металлургия, 1968. – 272 с.

112. Овчинников, П. Ф. Вибротехнология. – Киев: Наукова думка, 1983. – 272 с.

113. Routscha, J. Studien zum rheologischen Verhalten von feuerfesten thixotropen Vibrationmassen / J. Routscha, A. Majdic // Spechsaal. – 1986. – Bd 119. № 3. – S. 164–173.

114. Routscha, J. Beobachtungen an Vibrierenden und fliessenden feuerfesten Vibrationsmassen / J. Routscha, A. Majdic // Spechsaal. – 1986. – Bd 119. № 8. – S. 667–680.

115. Пивинский, Ю. Е. Получение и свойства строительных кремнеземистых керамобетонов // Стойтельные материалы. – 1993. – № 4. – С. 14–18.

116. Пивинский, Ю. Е. Изучение вибрационного формования керамобетонов. Формовочные системы и основные закономерности процесса // Огнеупоры. – 1993. – № 6. – С. 8–14.

117. Пивинский, Ю. Е. Огнеупорные бетоны нового поколения. Виброреология. Вибрационные методы уплотнения и формования //

Огнеупоры. – 1994. – № 7. – С. 2–11.

118. Денисов, А. Е. Вибрированный бетон. – М.: Госстройиздат, 1956. – 240 с.

119. Куннос, Г. Я. Вибрационная технология бетона. – Ленинград; Стройиздат, 1967. – 168с.

120. Урьев, Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. – М.: Химия, 1988. – 256 с.

121. Замятин, С. Р. Огнеупорные бетоны / С. Р. Замятин, А. К. Пургин и др. – М.: Металлургия, 1982. – 192 с.

122. Баженов, Ю. М. Технология бетонов. – М.: Высшая школа, 1978. – 455 с.

123. Сулименко, Л. М. Основы технологии вяжущих материалов / Л. М. Сулименко, В. Г. Савельев, И. Н. Тихомирова. – М.: РХТУ, 2001. – 167 с.

124. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

125. Кащеев, И. Д. Формирование структуры неформованных огнеупоров / И. Д. Кащеев, Б. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. – 2002. – № 6. – С. 19–24.

126. 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.

127. Богданов, В. А. Пути совершенствования технологии и повышения уровня свойств муллито-корундовых и корундо - муллитовых огнеупоров / В. А. Богданов, Д. С. Тюлькин, Ю. К. Непочатов, П. М. Плетнев: сборник материалов III Международной специализированной конференции КерамСиб 2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение». – Новосибирск, 2011. – С. 64.

128. Плетнев, П. М. Пути повышения уровня эксплуатационных свойств корундовых и корундо-муллитовых огнеупоров, используемых в технологических печах ХК ОАО «НЭВЗ-СОЮЗ» / П. М. Плетнев, В. А. Богданов, Д. С. Тюлькин: сборник материалов Международной научно-технической конференции «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». – Днепропетровск, 2011. – С. 83.

129. Плетнев, П. М. Физико-химические принципы получения корундомуллитовых и муллитокорундовых огнеупоров / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин: сборник трудов Международной научно-технической конференции «Новые технологии в строительном материаловедении» в рамках международной выставки «СТРОЙСИБ». – Новосибирск, 2011 – С. 79–88.

130. Тюлькин, Д. С. Особенности технологического контроля при производстве изделий из огнеупорных бетонных смесей / Д. С. Тюлькин, П. М. Плетнев: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации – основа современных технологий». – Новосибирск, 2014. – С. 61–70.

131. Торопов, Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. – Ленинград, 1969. – 822 с.

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

133. Плетнев, П. М. Особенности структуры и свойств огнеупора немецкого производства. / П. М. Плетнев, В. А. Богданов, Д. С. Тюлькин: сборник материалов III Международной специализированной конференции КерамСиб 2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение». – Новосибирск, 2011. – С. 64.

134. П. М. Плетнев, Муллитокорундовые огнеупоры на основе отечественного сырья с использованием боя огнеупоров муллитового состава / П. М. Плетнев, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, Ю. К. Непочатов : сборник трудов Шестой Международной научной конференции, посвященной 20-летию холдинга «СИБНИИСТРОЙ». – Новосибирск, 2011. – С. 23–29.

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

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

137. Тюлькин, Д. С. Возможности и технологические преимущества метода виброуплотнения при изготовлении огнеупорных изделий сложной формы / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев. // Вестник СГУПС. – 2012. – №23. – С. 24–29.

138. Тюлькин, Д. С. Преимущества изготовления огнеупоров по бетонной технологии / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Качество и инновации – основа современных технологий». – Новосибирск, 2013 – С. 56–62.

139. Тюлькин, Д. С. Корундовые огнеупоры с использованием высокоглиноземистого цемента / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнев // Вестник СГУПС. – 2012. – №23. – С. 75–82.

140. Тюлькин, Д. С. Технология получения корундовых изделий методом вибролитья: сборник материалов IV Международной специализированной конференции КерамСиб 2012 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение». М., 2012. –75 с.

141. Тюлькин, Д. С. Разработка корундовых составов для огнеупорной оснастки при производстве технической керамики: сборник трудов Всероссийской научной конференции «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ-2012). – Новосибирск, 2012. – 103 с.

142. 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. 73

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

Приложение 1

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «Керамик Инжиниринг»

Непочатов Ю.К.



2014

АКТ

об опробировании результатов исследований диссертации

Тюлькина Дмитрия Сергеевича

Настоящий акт составлен по результатам опробирования в течение 2011 - 2014 гг. разработанных соискателем составов и технологических процессов изготовления огнеупорной оснастки, используемой для изготовления алюмооксидной технической керамики. Разработанные в рамках настоящей диссертации огнеупорные составы, на основе отечественного сырья (электроплавленный корунд, глинозем, каолин, порошки MgO и TiO_2 нашли применение в технологическом процессе производства алюмооксидной керамики на базе ЗАО «НЭВЗ-Керамикс», а использование – высокоглиноземистого цемента позволяет осуществить импортозамещение высокотемпературной сложнопрофильной оснастки, используемой для обжига алюмооксидных керамических изделий при температурах более $1600^{\circ}C$.

Разработанные корундомуллитовые, муллитокорундовые составы и огнеупорные изделия были изготовлены методом полусухого прессования на базе серийного оборудования и предложены для замещения импортных огнеупорных стоек и упоров этажерок промышленных печей обжига керамики Wistra 1, 2, 3.

Опробирование технологии огнеупорных бетонов не потребовало использование нового оборудования, но позволило получить образцы

сложнопрофильной огнеупорной оснастки без применения дорогостоящего оборудования в виде прессов больших усилий и пресс-форм.

Сравнительные испытания образцов из разработанных соискателем составов с использованием высокоглиноземистого цемента и изделия из корундомуллитового и муллитокорундового состава в виде стоек для опоры, капсул туннельной печи Wistra 1, 2, 3 показали, что материалы обладают эксплуатационными характеристиками, соответствующие импортным аналогам.

С учетом высокого уровня термомеханических характеристик разработанных огнеупоров рекомендуется продолжить внедрение разработанных составов и технологий получения огнеупорной оснастки для обжига алюмооксидной керамики при температурах более 1600° С с учетом потребностей серийного производства.

Начальник лаборатории
«Специальной керамики»
ООО «Керамик Инжиниринг»



Богаев А.А.

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ:

/Исполнительный директор

АО «НЭВЗ-Керамикс»

Медведко О.В.

«20» 04 2016

АКТ

О внедрении в серийное производство составов и технологии получения огнеупорной оснастки для производства технической керамики

Настоящий акт составлен по результатам апробирования разработанных соискателем Тюлькиным Д.С. в рамках выполненного диссертационного исследования в течение 2011-2015 гг. составов и технологических процессов изготовления огнеупорных изделий с повышенной стойкостью к высокотемпературным деформациям.

На предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» проведено апробирование технологических процессов изготовления 7-ми наименований (различной конфигурации и размеров) огнеупорной оснастки на основе разработанных соискателем составов огнеупоров.

Разработанные соискателем базовые технологические схемы получения огнеупорных материалов адаптированы к технологическому оборудованию и производственным мощностям предприятия. На ряд технологических операций и выпускаемых изделий разработана конструкторская и технологическая документация.

Разработанные материалы и изделия на их основе соответствуют внутренним техническим требованиям предприятия (РАСЛ.75.080.001) к огнеупорной оснастке (табл. 1).

Таблица 1 – Технические параметры огнеупорной оснастки

Тип изделия, вид огнеупора	Наименование параметра	Регламентируемый показатель	Достигнутый показатель
Огнеупорные 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

В табл. 2 приведены достигнутые технико-экономические показатели при производстве огнеупорной оснастки в серийном производстве.

Таблица 2 – Технико-экономические показатели разработанных огнеупоров

Тип изделия	Выход годных изделий при серийном производстве, %	Среднее количество теплосмен обрачиваемости
Стойки	97	153 / 160
Плита	93	59 / 55
Капсель	88	38 / 41

Производственная практика в течение 2012-2015 гг. показала высокую технологичность разработанных процессов, воспроизводимость свойств и конкурентоспособность изготавливаемых изделий. Экономический эффект за счет импортозамещения огнеупорной оснастки для производства алюмооксидной керамики на предприятии составил порядка 3 млн рублей в год.

Таким образом, внедренный результат научно-технического исследования в рамках диссертационной работы Д. С. Тюлькина показал высокую технико-экономическую эффективность. Дальнейшее практическое развитие результатов диссертационной работы должно быть направлено на расширение номенклатуры огнеупорных изделий на базе разработанных составов и технологических процессов.

и.о. Главного технолога-Начальник ТО

АО НЭВЗ-Керамикс»



О.Н. Панина

Приложение 3. Протокол испытаний огнеупорных образцов на огнеупорность и температуру начала деформации под нагрузкой

ООО «ТОЗ»
Лаборатория огнеупоров
Аттестат аккредитации № РОСС RU. 517854

Дата проведения испытаний
21.11 - 30.11.2011г

ПРОТОКОЛ № 107/129

Заказчик ООО «Керамик Инжиниринг»
Заявка № 1 от 21.11.2011г
Договор № ТОЗ-279-11

Лабораторные образцы №№ 5,6,8 – (цилиндры Ø 31мм, h 20мм) - 3 образца
Лабораторные образцы (цилиндры Ø 36мм, h 50мм) №9-1образец, №10-1образец,
№11 -3образца, №12-3образца

Наименование испытаний	№ обр	Результат испытаний	№ обр	Результат испытаний	№ обр	Результат испытаний
Огнеупорность, °С (ГОСТ Р 53788)	5	выше 1770	6	выше 1770	8	выше 1770
Температура деформации под нагрузкой Температура начала размягчения, °С, $t_{0,6}$	9	выше1700	10	выше1700	-	-
	11 ₁	выше1700	11 ₂	выше1700	11 ₃	выше1700
	12 ₁	выше1700	12 ₂	выше1700	12 ₃	выше1700

Начальник лаборатории

(должность ответственного лица)



В.М. Мишечкина

(расшифровка подписи)

Перепечатка или копирование протокола испытаний без разрешения АО запрещается

Приложение.4

ПРОТОКОЛ

испытания механической прочности на сжатие муллитокорундовых и корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья

1. Объект испытания. Образцы, изготовленные прессованием из муллитокорундовых и корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья.

2. Методика испытания. Испытание проводилось с использованием гидравлического пресса модели П-10 с измерительной шкалой 10000 кгс.

Образцы в виде сплошных цилиндров диаметром – 30мм, высотой – 20мм помещались между нагрузочными плитами с картонными прокладками. Скорость нагружения составляла 70кН/с. В момент разрушения образца фиксировалась максимальная разрушающая нагрузка. По величине максимальной нагрузки и площади сечения образца рассчитывался предел прочности на сжатие материала.

3. Результаты испытания приведены в таблице:

№	Огнеупор		Количество образцов, шт	Предел прочности на сжатие, МПа
	Тип	Шифр состава		
1	Муллитокорундовый	1	10	133
		3	10	69
		4	10	77
		5	10	92
		7	10	53
		8	10	69
2	Корундомуллитовый	1	10	254
		1*	10	328
		2	10	139
		4	10	326
		5	10	230
		5*	10	301
		6	10	191

Примечание: Муллитокорундовые составы 1, 4, 5, 8 и корундомуллитовые составы 1*, 4 и 5* модифицированы добавками MgO и TiO₂

4. Заключение. Полученные результаты предела прочности на сжатие образцов двух типов огнеупоров показали, что огнеупоры обладают высоким уровнем прочности, при этом корундомуллитовые огнеупоры обладают более высоким уровнем прочности, чем муллитокорундовые. В зависимости от состава шихты, используемых добавок для одного и того же типа огнеупоров имеет место заметное различие значений прочности. Модифицирующие добавки MgO и TiO_2 в количестве 0,5-2,0 мас. % способствуют повышению прочности огнеупоров

Заведующий лабораторией кафедры
«Строительные материалы и специальные
технологии» Новосибирского государственного
архитектурно-строительного университета,
к.т.н

 Б. В. Крутасов

Разработчик огнеупоров (соискатель)
ООО «Керамик-Инжиниринг»

 Д. С. Тюлькин

Подпись Крутасова Б. В. заверяю



Приложение. 5

ПРОТОКОЛ

испытания механической прочности на сжатие корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента (ВГЦ).

1. Объект исследования. Образцы в виде кубиков размером: 50х50х50 мм, изготовленные методом вибролитья из корундовых смесей, с использованием высокоглиноземистого цемента марки Secar – 80 и обожженные при температуре 1650° С.

2. Методика испытаний. Испытания проводились с использованием гидравлического пресса модели ПСУ-50. Образцы помещались с картонными прокладками между двумя нагрузочными плитами. Нагрузочное давление создавалось со скоростью 25кН/с до разрушения образца. По величине разрушающей нагрузки и площади сечения образца производился расчет предела прочности на сжатие материала.

3. Результаты испытания приведены в таблице

Тип огнеупора	Шифр состава	Количество образцов	Предел прочности на сжатие, МПа
Корундовые с добавкой ВГЦ (Secar-80)	6	10	105
	7	10	92
	8	10	90
	9	10	112
	10	10	107

4. Заключение. Корундовые огнеупоры на основе корунда полифракционного состава и керамической связки, образующейся при обжиге из высокоглиноземистого цемента и глинозема, обладают высокой прочностью при сжатии 90-100 МПа. При этом различия по значению предела прочности на сжатие для ряда составов огнеупоров, имеющие отличия между собой по вводимому количеству «боя» в шихту не значительные.

Руководитель НИЛ «Оценка прочности материалов и строительных элементов»
Сибирского государственного университета
путей сообщения, д.т.н

Разработчик (соискатель) огнеупоров
ООО «Керамик Инжиниринг»

В.М. Тихомиров

Д.С. Тюлькин

Подпись Тихомирова В.М. заверяю

