

**М. Шнабель<sup>1</sup> (✉), А. Бур<sup>1</sup>, Д. Шмидтмайер<sup>2</sup>, С. Чаттерджи<sup>3</sup>, Дж. Даттон<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *Almatis GmbH, г. Франкфурт-на-Майне, Германия*

<sup>2</sup> *Almatis GmbH, г. Людвигсхафен-на-Рейне, Германия*

<sup>3</sup> *Almatis Alumina Pvt. Ltd, г. Калькутта, Индия*

<sup>4</sup> *Almatis UK Ltd, г. Стоурбридж, Соединенное Королевство*

УДК 666.76-492.3:666.972.2.001.5(430.1)

## **СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПЛАВЛЕННЫХ И СПЕЧЕННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЯХ**

Бытует множество мнений о том, какой огнеупорный наполнитель наиболее предпочтителен для той или иной области применения. Устоявшиеся представления о сравнительных преимуществах плавленных и спеченных высокоглиноземистых материалов искусственного происхождения зачастую сложно обсуждать и оспаривать. Однако изменения на рынке огнеупорного сырья за последние несколько лет повлияли на свойства существующих в настоящее время синтетических высокоглиноземистых материалов и дали толчок к развитию новых видов наполнителей.

В настоящей статье предпринята попытка проанализировать различия между высокоглиноземистыми плавленными и спеченными сырьевыми материалами с акцентом на их физические свойства: плотность, пористость и форму зерна. Рассмотрено также влияние наполнителя на конечные свойства огнеупорных материалов, в частности изделий, бетонов и сухих набивных масс.

**Ключевые слова:** *огнеупорный наполнитель, алюмопериклазоуглеродистые изделия, сухие набивные массы, высокоглиноземистые изделия.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Огнеупорное сообщество постоянно стремится к более полному и глубокому пониманию материалов, их взаимодействия и использования. Проведенные исследования и индивидуальный опыт, как положительный, так и отрицательный, способствовали появлению многообразия взглядов на то, какой огнеупорный наполнитель лучше для конкретной области применения. В вопросах использования плавленных и спеченных наполнителей в огнеупорных изделиях и бетонах существуют устоявшиеся точки зрения, которые сложно обсуждать или оспаривать. Суть их в следующем:

- плавленное сырье более плотное и, следовательно, более устойчиво к коррозии;
- плавленные порошки имеют зерна более округлой формы, что положительно влияет на формирование плотной структуры и текучесть;
- спеченный наполнитель более активен и спекается до более высоких значений механической прочности. В результате этого его термостойкость меньше, чем у плавленного.

Однако то, что было актуальным в прошлом, не обязательно справедливо сегодня. За последние годы на рынке огнеупорного сырья произошло много изменений. Устаревшие производственные мощности были закрыты, а в стратегически привлекательных районах были открыты новые. Отдельные технологические

процессы изменились под влиянием дефицита и экономического давления. Были закрыты шахты, но при этом открыты месторождения других полезных ископаемых и разработаны новые виды сырья. На рынке присутствуют как плавленные, так и спеченные разновидности большинства высокоглиноземистых материалов. Высокоглиноземистые наполнители с содержанием  $Al_2O_3$  более 99 % представлены белым электрокорундом и спеченным табулярным глиноземом. Долгое время в качестве легированного титаном высокоглиноземистого наполнителя использовался только коричневый электрокорунд. С началом производства коричневого спеченного глинозема BSA 96 в 2010 г. на рынке появился новый альтернативный спеченный наполнитель [1].

В настоящей статье предпринята попытка проанализировать различия между высокоглиноземистыми плавленными и спеченными сырьевыми материалами и показать их влияние на конечные свойства огнеупоров. Особое внимание уделено белому и коричневому электрокорунду, табулярному глинозему и BSA 96. Существуют и другие наполнители, например шпинель и муллит, но в данной статье они не рассматриваются.

### **ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКЛИНОЗЕМИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ**

#### **Процесс плавки**

Обычно плавку белого электрокорунда ведут из глинозема на блок в электрических дуговых печах при температуре выше 2000 °С. По завершении плавки происходит охлаждение блока. При

✉  
М. Шнабель  
E-mail: Marion.Schnabel@almatis.com

этом  $\text{Na}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде  $\beta$ -глинозема ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в верхней центральной зоне выплавленного блока. Специфика охлаждения блока такова, что свойства электрокорунда во внутренней и периферийной зонах блока неодинаковы. Помимо различий по содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$  размер кристаллов и открытая пористость в разных зонах блока также различаются. Для отделения высококачественного электрокорунда от загрязненного примесями и мелкокристаллического приходится прибегать к тщательной сортировке.

Коричневый электрокорунд получают плавлением предварительно прокаленного неметаллургического боксита в печах периодического или полунепрерывного действия. В процессе плавки оксиды кремния и железа восстанавливаются до металла за счет добавки кокса и удаляются из печи в виде ферросилиция. Для облегчения отделения ферросилиция в шихту добавляют металлический лом [2]. Сокращение длительности процесса плавки и сортировки, осуществляемое для снижения производственных затрат, значительно влияет на качество плавленого сырья. При отсутствии тщательного контроля над процессом плавки в конечном продукте могут присутствовать остатки карбидов, металлические включения и иные примеси.

**Процесс спекания**

Производство спеченных высокоглиноземистых заполнителей, таких как табулярный глинозем и BSA 96, состоит из тех же переделов, что и изготовление технической керамики. Как правило, это помол исходного сырья, формование, сушка и спекание. На начальном этапе мелкокристаллический глинозем измельчают в шаровой мельнице. Для получения зернистых и тонкодисперсных фракций заполнителя, необходимых производителям огнеупоров, предварительно подготовленное и измельченное сырье перед обжигом гранулируют. В результате получают заготовки в виде шаров диаметром 25–30 мм, которые подвергают интенсивному спеканию в окислительной атмосфере шахтной печи при температуре выше 1800 °С. После охлаждения обожженные шары измельчают и отсеивают на фракции. В технологии производства предусмотрена магнитная сепарация для удаления примесей железа из конечного продукта [3].

**ХИМИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА**

Уровень содержания примесей в плавленом и спеченном заполнителе, как правило, одинаков. Основное различие состоит в распределении примесей в объеме материала. Благодаря технологии производства, схожей с керамической, примеси в спеченном заполнителе распределяются в его структуре равномерно. Благодаря этому все фракции заполнителя содержат одинаковое количество примесных оксидов (табл. 1). Даже тонкомолотые фракции имеют химический состав, аналогичный крупнозернистым фракциям. Это отличает спеченные заполнители от плавленных. У последних примеси часто аккумулируются в мелких фракциях. Примеси могут вступать в реакцию с водой и оказывать отрицательное воздействие на текучесть и срок схватывания бетона или влиять на спекание [4].

**Таблица 1. Содержание примесных оксидов в разных фракциях BSA 96**

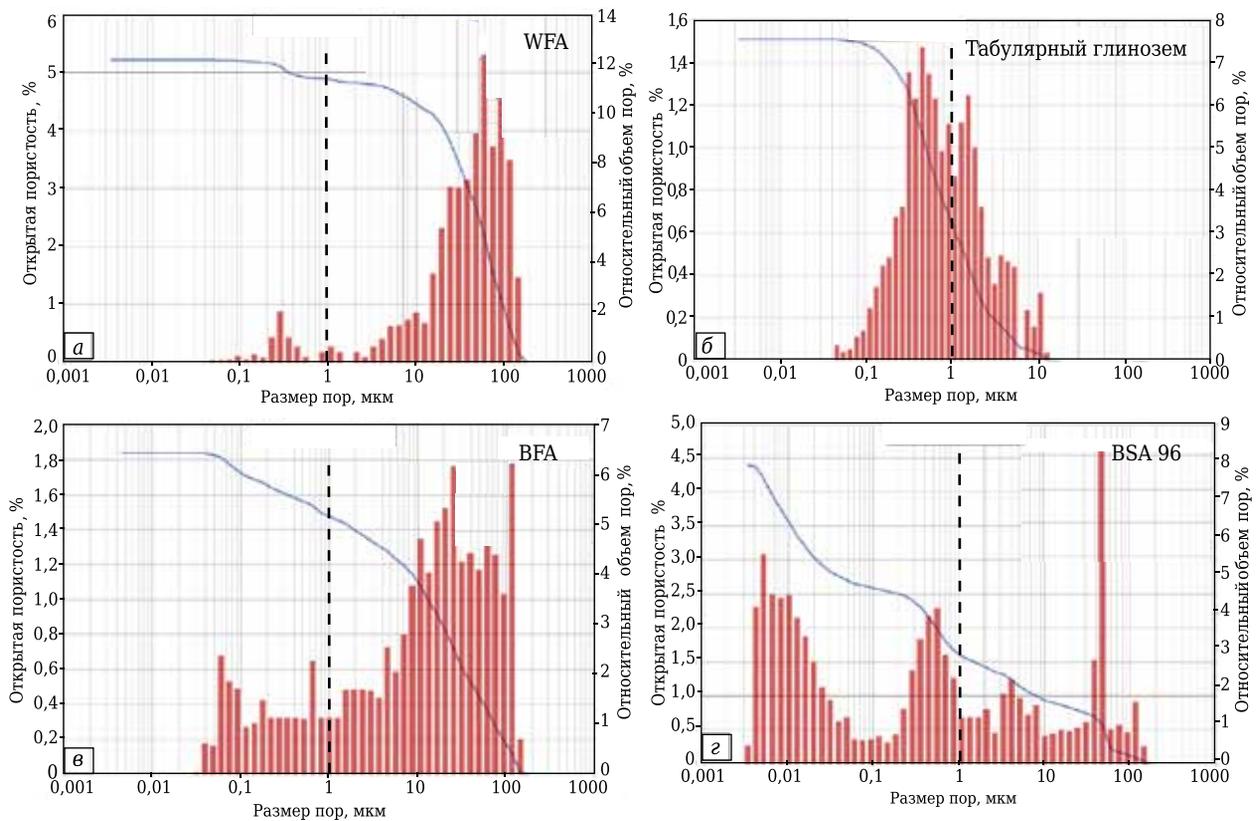
Оксид	Массовая доля оксида, %, во фракции, мм					
	6–15	3–6	1–3	0,5–1	<0,5	<0,09
$\text{Na}_2\text{O}$	0,30	0,32	0,31	0,31	0,29	0,32
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15	0,14	0,15	0,15	0,15	0,14
$\text{SiO}_2$	0,91	1,10	1,06	1,04	0,95	1,08

**ПЛОТНОСТЬ И ПОРИСТОСТЬ**

Распространено мнение, что вследствие высокой плотности, низкой открытой пористости и крупного размера кристаллов плавленные зерна более устойчивы к химическому воздействию, чем зерна спеченного заполнителя аналогичного химического состава. Образцы белого и коричневого электрокорунда разного происхождения (Европы и Китая), а также табулярный глинозем и BSA 96 были исследованы Немецким институтом керамики и огнеупоров (DIFK), г. Хёр-Гренцхаузен, методом ртутной порометрии в соответствии с DIN 66133. Полученные значения кажущейся плотности, открытой пористости и среднего диаметра пор представлены в табл. 2, распределение пор по размерам (относительный объем пор) показано на рис. 1. Кажущаяся плотность и открытая пористость образцов белого электрокорунда выше, чем у табулярного глинозема. Это может быть

**Таблица 2. Сравнительная характеристика спеченных заполнителей и их плавленных разновидностей**

Показатели	Табулярный глинозем Т60/Т64	Белый электрокорунд			BSA 96	Коричневый электрокорунд			
		поставщик А	поставщик Б	поставщик В		поставщик А	поставщик Б	поставщик В	
		5–8 мм	3–5 мм	3–6 мм		3–6 мм	5–8 мм	3–5 мм	3–6 мм
Средний диаметр пор, мкм	0,71	47,3	30,7	43,9	0,38	28,0	14,7	27,0	24,9
Открытая пористость, об. %	1,51	5,56	5,77	5,22	4,40	0,85	1,84	1,99	1,24
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,60	3,66	3,66	3,71	3,52	3,88	3,88	3,85	4,00

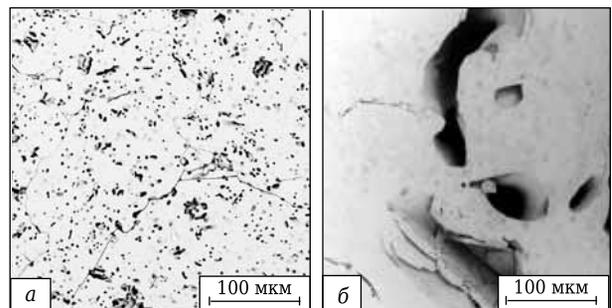


**Рис. 1.** Поровая структура плавящихся и спеченных высокоглиноземистых материалов: белого электрокорунда WFA (а), табулярного глинозема (б), коричневого электрокорунда BFA (в) и BSA 96 (г): — — открытая пористость; ■ — относительный объем пор; ---- — условная линия разграничения пор размерами до 1 мкм, которые практически недоступны для большинства расплавов

связано с различиями микроструктуры плавящего и спеченного глинозема (рис. 2).

Процесс спекания позволяет контролировать развитие микроструктуры, в которой мелкие поры сосредоточены внутри кристаллов и между ними. Поры в основном закрытые и являются причиной более низкой кажущейся плотности и открытой пористости табулярного глинозема. Однако более важное, чем абсолютное значение открытой пористости, отличие белого электрокорунда от табулярного глинозема связано со средним диаметром пор. У исследованных образцов средний диаметр пор белого электрокорунда изменяется от 30,7 до 47,3 мкм, тогда как у табулярного глинозема он находится в субмикронном диапазоне и составляет 0,71 мкм. В табулярном глиноземе практически отсутствуют поры диаметром более 10 мкм (см. рис. 1). Коричневый электрокорунд, по результатам ртутной порометрии, обладает существенно более высокой кажущейся плотностью и несколько меньшей открытой пористостью, чем BSA 96. Однако у образцов коричневого электрокорунда средний диаметр пор 14,7–28,0 мкм, в то время как у BSA 96 он не превышает 0,38 мкм.

Открытая пористость огнеупорного материала является критической величиной, поскольку открытые поры увеличивают поверхность кон-



**Рис. 2.** Микроструктура табулярного глинозема (а) и белого электрокорунда (б)

такта огнеупора с агрессивной средой и могут способствовать ускоренной коррозии. Однако для оценки коррозионной стойкости важен также размер пор. Р. Боровиков показал [5], что расчетная скорость пропитки поры размером 50 мкм обычным металлургическим шлаком более чем в 100 раз превышает этот показатель для поры размером 1 мкм. Поры размером менее 1 мкм практически недоступны для большинства расплавов металлургических шлаков и металлов. Соответственно, их поверхность не подвержена коррозии.

Хотя кажущаяся плотность плавящихся заполнителей, как правило, больше, чем у их спеченных разновидностей, поровое пространство первых пред-

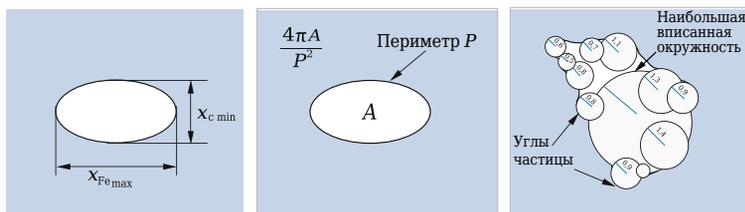


Рис. 3. Параметры формы частиц (слева направо): относительное удлинение, сферичность, закругленность углов [7]

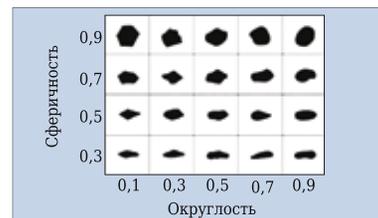


Рис. 4. Диаграмма Крумбайна и Слосса для визуальной оценки сферичности и округлости [7]

ставлено в основном открытыми порами большего размера, которые легко заполняются расплавами. С точки зрения коррозионной стойкости табулярный глинозем и BSA 96 превосходят плавленные материалы благодаря закрытой пористости и малому размеру открытых пор. Закрытая пористость также обуславливает более высокую термостойкость спеченного высокоглиноземистого заполнителя. Поры предотвращают распространение трещин, возникающих в результате термомеханических напряжений при термическом ударе. Исследования показали, что процент неповрежденных зерен табулярного глинозема после 20 циклов испытаний на термостойкость в 4–5 раз больше, чем у плавленных материалов аналогичного химического состава [3].

### ФОРМА ЗЕРНА

Форму зерна высокоглиноземистых плавленных и спеченных материалов оценивали с помощью оптического анализатора CAMSIZER P4 (Retsch Technology), система измерения которого основана на принципе динамического анализа изображений. Этот принцип позволяет анализировать теневые проекции частиц и широкий диапазон параметров, описывающих форму. Предметом исследования были следующие параметры:

- относительное удлинение или соотношение ширины и длины зерна как отношение наибольшего и наименьшего диаметров, расположенных под прямым углом. С ростом этого показателя зерна становятся более округлыми; низкие значения указывают на вытянутую пластинчатую форму зерен;
- сферичность или округлость по ISO 13503-2;
- закругленность углов, представляющая собой отношение среднего радиуса всех углов к радиусу наибольшей вписанной окружности. Большие значения этого параметра являются признаком более ровной поверхности, тогда как остроугольные зерна обычно имеют низкие значения (рис. 3).

Общепринятым в геологии методом оценки формы частиц песка и осадочных пород является визуальное исследование сферичности и округлости, предложенное Крумбайном и Слоссом. Сопоставление закругленности углов, показанное на оси абсцисс (см. рис. 3), со сферичностью по оси ординат создает более сложное представление о форме частицы. Форма частиц, характеризующихся большой закругленностью углов и сферич-

ностью, аналогично стеклянным бусинам, показана в правом верхнем углу диаграммы Крумбайна и Слосса (рис. 4), область остроугольных вытянутых частиц расположена в левом нижнем углу.

Средние значения относительного удлинения зерен табулярного глинозема, белого и коричневого электрокорунда очень близки: 0,64 для плавленных материалов и 0,65 для спеченного глинозема (рис. 5). Относительное удлинение зерен BSA 96 чуть больше и составляет в среднем 0,68. Это указывает на то, что форма зерен BSA 96 в большей степени приближена к кубической. Влияние этих, казалось бы, несущественных различий по форме зерна на текучесть огнеупорного бетона показано на рис. 6. Табулярный глинозем определенных фракций, имеющих относительное удлинение от 0,62 до 0,68, испытывали в составе саморастекающегося бетона. Зерновой состав и тонкомолотую часть бетона сохраняли неизменными. Текучесть определяли через 10 мин после замешивания бетона. При одинаковой влажности текучесть бетона увеличивалась от 228 до 252 мм по мере смещения значений относительного удлинения в область частиц кубической формы примерно от 0,63 до 0,68.

Оценка формы частиц по диаграмме Крумбайна и Слосса дает даже более отчетливое представление о различиях между плавленными и спеченными огнеупорными заполнителями. Среднее значение сферичности зерен образцов белого электрокорунда меняется в широком интервале — от менее 0,52 до 0,66. Две основные видимые зоны концентрации значений можно объяснить

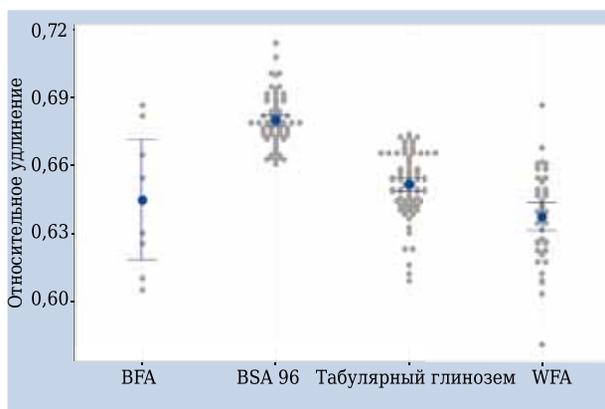


Рис. 5. Средние значения относительного удлинения зерен плавленных и спеченных огнеупорных заполнителей

различными поставщиками материала. Все образцы белого электрокорунда имеют небольшое среднее значение закругленности углов ( $<0,3$ ), свидетельствующее об остроугольной форме зерна. Поскольку основным потребителем этого заполнителя является абразивная промышленность, эта форма зерна является предпочтительной для обеспечения надлежащих результатов резания.

Параметры формы зерен табулярного глинозема и белого электрокорунда наиболее округлой формы почти совпадают, за исключением небольшого различия по закругленности углов; в среднем оно выше у спеченного заполнителя. Наиболее вероятная причина этого кроется в микроструктуре, которая определяет характер излома при разрушении. Полученные результаты для BSA 96 находятся преимущественно в правом верхнем углу диаграммы (рис. 7), где показаны самые округлые формы зерен с наиболее гладкой поверхностью. Значения сферичности и округлости зерен коричневого электрокорунда варьируются в широком диапазоне. Однако имеющихся результатов недостаточно, чтобы сделать однозначные выводы. Можно предположить, что параметры формы зерен коричневого электрокорунда во многом зависят от поставщика, как и в случае с белым электрокорундом.

**СПЕКАНИЕ**

Изучению спекания плавленных и спеченных материалов посвящено много работ. Ниже представлены некоторые положения из результатов этих исследований. Более подробную информацию можно найти в первоисточниках.

**Алюмопериклазоуглеродистые изделия**

Для производства этих изделий используют корундовый заполнитель, кальцинированный глинозем, периклаз и углерод, например в виде графита или смолы. При службе горячая поверхность изделий расширяется вследствие шпинелеобразования, что уменьшает износ футеровки по границам швов. Влияние корундового заполнителя на образование шпинели при обжиге и на конечные свойства алюмопериклазоуглеродистых изделий исследовано М. Клевским и другими [8]. В опытный состав вводили четыре разновидности корундового заполнителя: белый электрокорунд, табулярный глинозем, коричневый электрокорунд и BSA 96. На начальном этапе содержание периклаза и состав тонкомолотой части шихты для всех исследованных вариантов были идентичными. После обжига отчетливые различия были отмечены в изменении линейных размеров изделий, содержащих коричневый электрокорунд и BSA 96. По сравнению с коричневым электрокорундом BSA 96 обеспечивает более выраженное увеличение линейных размеров выше 1300 °C. Рост при 1600 °C составил 2,7 % у изделий, содержащих BSA 96, против 2,1 % у изделий с коричневым электрокорундом (рис. 8).

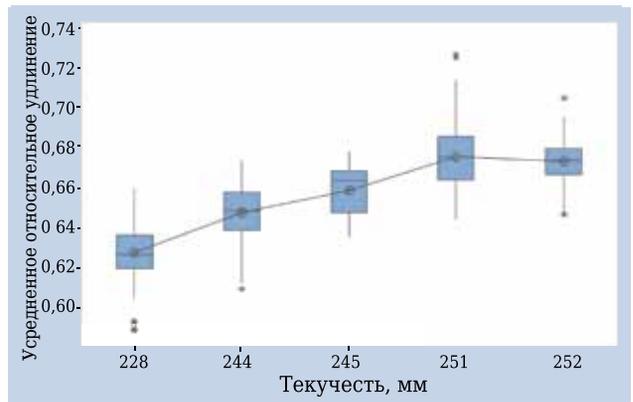


Рис. 6. Зависимость текучести саморастекающегося бетона от величины относительного удлинения зерен огнеупорного заполнителя

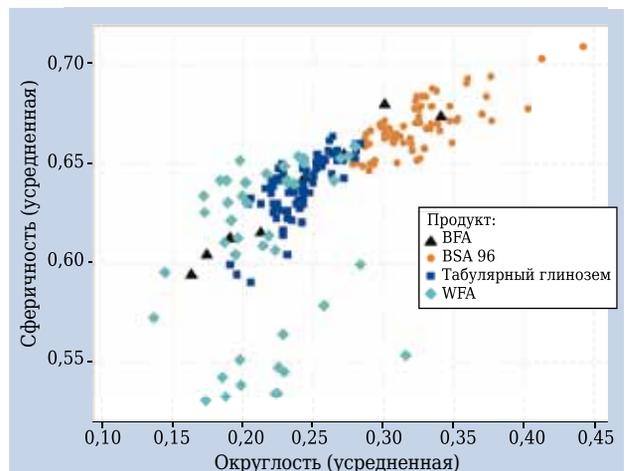


Рис. 7. Расположение зерен плавленных и спеченных огнеупорных заполнителей на диаграмме Крумбайна и Слосса

Минералогические исследования обожженных изделий показали, что более интенсивное и равномерное протекание процесса шпинелеобразования обеспечивает спеченный заполнитель BSA 96 (рис. 9). Табулярный глинозем также превосходит белый электрокорунд с точки зрения

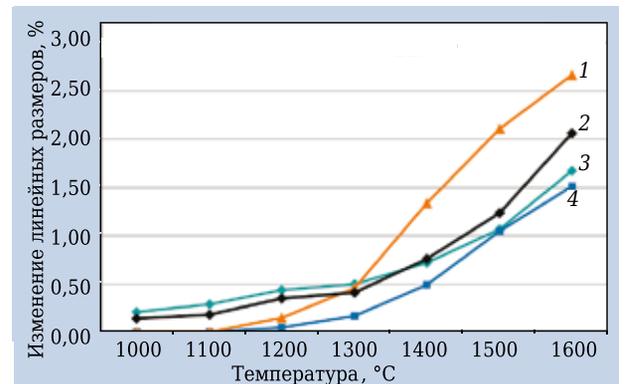
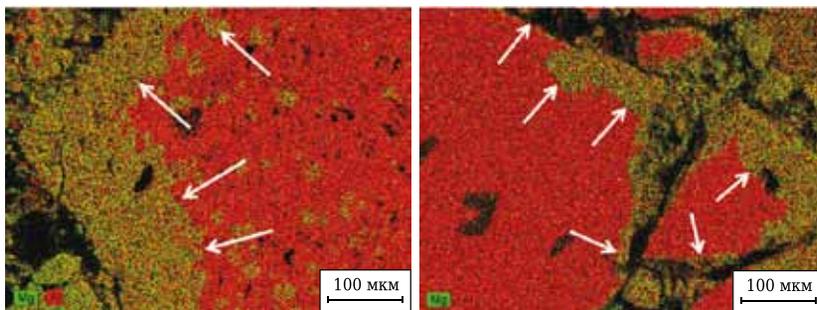


Рис. 8. Изменение линейных размеров алюмопериклазоуглеродистых изделий с разным заполнителем после обжига в восстановительной атмосфере в течение 5 ч: 1 — BSA 96; 2 — BFA; 3 — WFA; 4 — табулярный глинозем



**Рис. 9.** EDX-микрофотографии зерен BSA 96 (слева) и коричневого электрокорунда (справа) в алюмопериклазоуглеродистых изделиях после обжига в восстановительной атмосфере при 1600 °С, 5 ч

скорости шпинелеобразования. Это видно по характеру подъема кривой выше 1400 °С. В целом образование шпинели с участием этих особо чистых материалов начинается при более высоких температурах в сравнении с коричневым электрокорундом и BSA 96. Это доказывает влияние примесей на процесс шпинелеобразования.

Спеченные заполнители демонстрируют более раннее и равномерное образование шпинели в алюмопериклазоуглеродистых изделиях по сравнению с плавленными материалами благодаря большей активности при спекании. BSA 96 содержит меньше примесей, чем коричневый электрокорунд, которые распределены более равномерно. Это указывает на предсказуемость и воспроизводимость результатов расширения изделий и протекания шпинелеобразования с участием BSA 96. Рост изделий и термомеханические свойства можно скорректировать путем изменения содержания периклаза.

### Сухие набивные массы

Футеровку индукционных печей для выплавки высококачественной легированной стали в условиях высоких температур и длительного пребывания металла в печи изготавливают из огнеупорных материалов, отличающихся повышенной коррозионной стойкостью. Наиболее распространенное решение — изготовление футеровки из сухой шпинелеобразующей набивной массы. Массу укладывают в сухом состоянии набивкой или трамбовкой. Далее проводят предварительное спекание для упрочнения рабочего слоя футеровки. Сложность подбора состава таких масс заключается в необходимости обеспечить достаточно интенсивное образование шпинели в рабочем слое футеровки при первом разогреве для уменьшения износа и одновременно отсутствие спекания в буферном слое.

С. Чаттерджи и другие [9] провели сравнительные испытания высококачественного плавленого и спеченного заполнителя в составе шпинелеобразующей сухой набивной массы. Белый электрокорунд и табулярный глинозем испытывали в составах, приведенных в табл. 3. В составе 2 плавленный заполнитель был заменен на спе-

ченный и скорректирован зерновой состав из-за разницы плотности белого электрокорунда (~3,7 г/см<sup>3</sup>) и табулярного глинозема (~3,55 г/см<sup>3</sup>). Несмотря на сравнительно низкую плотность набивной массы на основе табулярного глинозема, степень ее уплотнения сопоставима со степенью уплотнения массы на основе белого электрокорунда. Это доказывает вопреки распространенным утверждениям, что форма частиц белого электрокорунда не способствует лучшему уплотнению массы.

Как указано выше, значения относительного удлинения зерен табулярного глинозема и ряда исследованных образцов белого электрокорунда практически одинаковы.

После обжига при 1600 °С с выдержкой 3 ч увеличение линейных размеров состава 2 на основе табулярного глинозема значительно выше и составляет 6,9 % против 5,4 % у состава на белом электрокорунде. Предел прочности при сжатии при этом уменьшается. Это подтверждает высокую активность табулярного глинозема при спекании в сравнении с белым электрокорундом. Результаты рентгенофазового анализа составов 1 и 2 указывают на отсутствие шпинели при 1000 °С и ее более высокое содержание в составе 2 при 1200–1600 °С. В составе 3 было уменьшено содержание шпинелеобразующих компонентов, периклаза и тонких фракций табулярного глинозема для снижения интенсивности спекания и достижения линейного расширения, полученного на плавленном заполнителе. В результате этого состав 3 на основе спеченного заполнителя приобрел те же показатели, что и состав 1 на традиционно используемом белом электрокорунде.

**Таблица 3. Характеристика сухих набивных масс**

Показатели	Состав 1	Состав 2	Состав 3
<i>Компонент</i>			
Белый электрокорунд (<3 мм), %	81	–	–
Табулярный глинозем, %:			
крупный	–	65	72
мелкий	–	16	11
Кальцинированный глинозем и спекающая добавка, %	7	7	7
Периклаз, %	12	10	10
<i>Свойства</i>			
Плотность зерна, г/см <sup>3</sup>	3,70	3,55	3,55
Плотность набивки, г/см <sup>3</sup>	2,80	2,64	2,71
Степень уплотнения, %	75,7	74,4	76,3
Изменение линейных размеров, %	5,4	6,9	5,5
Предел прочности при сжатии, МПа	9,8	6,5	9,1

### Высокоглиноземистые изделия

Корундовые изделия высокой чистоты широко используют в промышленных агрегатах, например в установках крекинга по переработке нефтепродуктов. К огнеупорам предъявляются следующие основные требования: коррозионная стойкость, устойчивость к истиранию и высокие термомеханические свойства. Сравнительные испытания корундовых изделий на основе табулярного глинозема и белого электрокорунда, а также комбинации обоих заполнителей были проведены в Лоянском институте огнеупоров (LIRR, КНР) [6]. Из-за высокой активности спеченного заполнителя изделия на основе табулярного глинозема отличались более низкой открытой пористостью, большей плотностью и прочностью при изгибе и сжатии, чем изделия из белого электрокорунда, обожженные при той же температуре.

Результаты испытаний на шлакоустойчивость с использованием шлака из установки крекинга также указывают на повышенную стойкость изделий из табулярного глинозема. Пропитка шлаком, представленным кремнеземом, быстро замедлялась и у изделий из табулярного глинозема практически прекращалась на глубине 12 мм (рис. 10). Изделия на основе белого электрокорунда претерпели более глубокую пропитку. Это различие можно объяснить более плотной микропористой структурой и хорошим контактом тонкомолотых компонентов (матрицы) с зёрнами спеченного заполнителя. Прочное сцепление спеченного заполнителя с матрицей также обуславливает повышенную устойчивость к истиранию изделий из табулярного глинозема по сравнению с изделиями из белого электрокорунда. В ходе испытаний на устойчивость к истиранию согласно ASTM C704 потери составили 4,4 см<sup>3</sup> у изделий из табулярного глинозема и 8,7 см<sup>3</sup> у изделий из белого электрокорунда.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Производство высокоглиноземистого заполнителя обычно требует больших энергозатрат для перевода исходного высокоогнеупорного сырья в конечный продукт. В основе технологии лежат процессы плавления и спекания. Производство плавляемых материалов в дуговых электрических печах является крайне энергоёмким. Уровень энергопотребления процессов спекания ниже. С учетом общего влияния высокого потребления энергии и сопутствующих этому выбросов парниковых газов становится очевидным, что с экологической точки зрения именно спекание является более рациональным способом производства высокоглиноземистого заполнителя. Различия в технологиях производства, плавления или спекания влияют не только на расход энергии, но и на свойства высокоглиноземистого заполнителя. В целом можно утверждать, что в зависимости от условий охлаждения и каче-

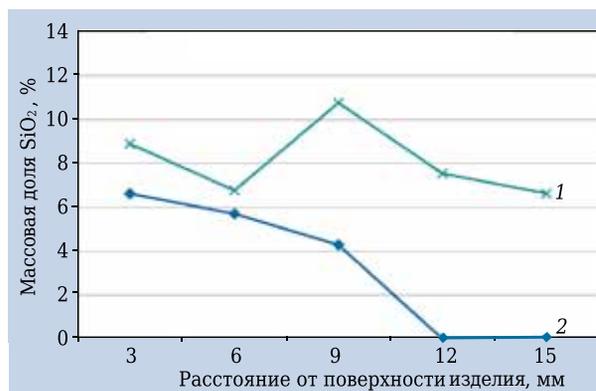


Рис. 10. Результаты исследования пропитки высокоглиноземистых изделий шлаком с помощью рентгеноспектрального анализа [6]: 1 — WFA; 2 — табулярный глинозем

ства сортировки электрокорунд является менее однородным продуктом по сравнению со спеченными заполнителями. Спекание обеспечивает как равномерное распределение примесей в конечном продукте, так и стабильность физических свойств, таких как плотность, пористость и микроструктура.

### Итак:

*«Плавленное сырье более плотное и, следовательно, более устойчиво к коррозии»*

Кажущаяся плотность плавляемых заполнителей, как правило, больше, чем у их спеченных разновидностей, но поровое пространство плавляемых материалов представлено в основном открытыми порами размером более 50 мкм. Спеченные заполнители характеризуются большой закрытой пористостью и малым размером открытых пор (<1 мкм), недоступных для агрессивной среды. Пониженная плотность является экономическим преимуществом, поскольку предполагает меньший расход заполнителя на изготовление футеровки.

*«Плавляемые порошки имеют зерна более округлой формы, что положительно влияет на формирование плотной структуры и текучесть»*

Параметры формы зерен табулярного глинозема и белого электрокорунда в значительной степени совпадают. Некоторые марки белого электрокорунда имеют даже более пластинчатую форму зерна, нежели спеченный заполнитель. Об этом также свидетельствует приведенный пример об одинаковой степени уплотнения сухих набивных масс. Зерна BSA 96 обладают наиболее округлой формой, а также наибольшей закругленностью углов.

*«Спеченный заполнитель более активен и спекается до более высоких значений механической прочности. В результате этого уменьшается его термостойкость по сравнению с плавляемым заполнителем»*

Спеченные заполнители, такие как табулярный глинозем и BSA 96, более активны при спекании, чем плавляемые материалы аналогичного химического состава. При их использовании в составе алюмопериклазоуглеродистых изделий и сухих набивных масс процесс шпинелеобразования

начинается раньше и протекает более равномерно, чем с плавленным наполнителем. Чтобы уменьшить чрезмерное расширение огнеупорных материалов, необходимо скорректировать исходный состав шихты. Обычно небольших изменений, особенно в матрице, достаточно для снижения линейного расширения до уровня, наблюдаемого при использовании плавленного наполнителя. Раннее начало образования шпинели способствует плавному протеканию этого процесса в более широком интервале температур. Высокая прочность сцепления тонкомолотых компонентов шихты с зер-

нами наполнителя повышает устойчивость к истиранию высокоглиноземистых изделий и пропитке шлаком.

Пока нет полного представления о влиянии активности спекания на термостойкость. Результаты первых испытаний высокоглиноземистых изделий и бетонов корундового состава не подтвердили превосходство плавленных наполнителей. Вероятно, на термостойкость первостепенное влияние оказывает состав тонкомолотой части шихты (матрицы). Исследования в данном направлении продолжаются.

**Библиографический список**

1. **Amthauer, K.** New European Sinter Aggregate with 96 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / *K. Amthauer, A. Buhr, M. Schnabel, S. Freundlich, J. Dutton* // 54th International Colloquium on Refractories, Aachen. — 2011. — P. 95–98.
2. **Cichy, P.** Fused Alumina — pure and alloyed — as abrasive and refractory material / *P. Cichy* // Alumina science and technology handbook ; ed. by L. D. Hart, American Ceramic Society, 1990. — P. 393–426.
3. **MacZura, G.** Alumina science and technology handbook / *G. MacZura* ; ed. by L. D. Hart // American Ceramic Society, 1990. — P. 109–170.
4. **Büchel, G.** Review of Tabular Alumina as High Performance Refractory Material / *G. Büchel, X. Liu, A. Buhr, J. Dutton* // Interceram Refractories Manual. — 2007. — P. 6–12.
5. **Borovikov, R.** Untersuchungen zum Verschleiß hochtonerdehaltiger Feuerfestmaterialien für die

- Pfannenmetallurgie im Stahlwerksbetrieb : dissertation / *R. Borovikov*. — TU Freiberg, 2002.
6. **Liu, X.** Tabular Alumina for High Purity Corundum Brick / *X. Liu, X. Yanqing, G. Keming* [et al.] // The Fifth International Symposium on Refractories (ISR'2007).
7. <http://www.retsch-technology.com/rt/applications/technical-basics/particle-shape/>.
8. **Klewski, M.** Spinel formation and technical properties of AluMagCarbon bricks with different alumina aggregates / *M. Klewski, G. Maracha, A. Buhr* [et al.] // UNITECR 2015.
9. **Chatterjee, S.** Role of Tabular Alumina as a suitable aggregate for emerging applications — focus on dry ramming mix / *S. Chatterjee, A. Buhr* [et al.] // IREFCON 2014. — P. 97–103. ■

Получено 05.02.16

© М. Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер, С. Чаттерджи, Дж. Даттон, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



**THERMEC'2016**  
**International Conference on**  
**PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS**  
**Processing, Fabrication, Properties, Applications**

---

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ**  
 29 мая – 3 июня 2016 г. г. Грац, Австрия

[www.tugraz.at/events/thermec-2016/home/](http://www.tugraz.at/events/thermec-2016/home/)