

К. т. н. **К. Б. Подболотов** (✉), д. т. н. **А. Т. Волочко, Н. А. Хорт, С. В. Гусаров**

*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь*

УДК 666.76:54.057

ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ И ФОСФАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведены результаты исследований огнеупорных материалов на основе систем, содержащих вторичные ресурсы (бой шамотных огнеупоров, муллитсодержащие отходы и шлак плавки алюминия), огнеупорную глину и фосфорную кислоту. Установлены зависимости физико-химических и прочностных характеристик материалов от содержания добавок, фракционного состава заполнителя, а также температуры обжига. Установлено, что оптимальное содержание добавок шлака плавки алюминия и муллитсодержащих отходов составляет 5 и 15 % соответственно. Материал, изготовленный из разработанного состава при температуре обжига до 1200 °С, имеет плотность 1785–1795 кг/м³, открытую пористость 20–23 %, предел прочности при сжатии 40–50 МПа и термостойкость 30–50 теплосмен (1000 °С – вода).

Ключевые слова: *фосфатные соединения, вторичные ресурсы, шлак плавки алюминия, муллитсодержащие отходы, термостойкость.*

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе фосфатных связей — особая группа огнеупорных материалов, характерной особенностью которой является образование достаточно прочных структур при относительно невысоких температурах (до 550–600 °С) и сохранение прочностных характеристик при нагреве до высоких температур (более 1500–1700 °С). Кроме того, керамика на основе фосфатов отличается достаточно высокой термостойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред (солей, расплавов, стекла и др.) [1–5].

Критериями регулирования процесса синтеза керамики на основе фосфатных связующих, формирования ее структуры и свойств являются химический состав оксидов и гидроксидов, вступающих в реакцию с кислотой, выбор концентрации кислоты, гранулометрический состав шихты и способ введения ее в реакционную смесь, а также температурный режим синтеза.

Анализ литературы [6–8] позволяет говорить о возможности классифицирования оксидов и гидроксидов по степени их взаимодействия с ортофосфорной кислотой. В системе $MeO-P_2O_5-H_2O$ для ряда оксидов (CaO , Cu_2O , BaO , Li_2O_3)

из-за бурно протекающих реакций взаимодействия не образуется структура твердения. Ряд оксидов типа MnO , MgO , CdO , ZnO создают твердеющие структуры только после предварительного обжига оксидов при 1000–1200 °С. Связующие на основе оксидов типа Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 твердеют только после нагревания суспензии. Регулировать скорость взаимодействия оксидов и гидроксидов с фосфатной кислотой можно путем введения солей, варьирования соотношения тех или иных оксидов. Также для снижения скорости взаимодействия могут быть использованы огнеупорные глины, а для увеличения — порошки металлов (например, алюминия, хрома и др.).

Выбор концентрации ортофосфорной кислоты должен также учитывать ряд критериев, основными из которых являются прочность, термостойкость, огнеупорность. Для алюмосиликатных огнеупоров $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2$ наибольшей термостойкостью обладают материалы, полученные с использованием ортофосфорной кислоты концентрации >60 %.

Повысить интенсивность взаимодействия кислых и полукислых материалов с фосфатным связующим можно с помощью повышения дисперсности порошков при помолке. Свойства фосфатных связей определяются температурой нагрева при термообработке и эксплуатации. Фосфатные связи претерпевают ряд структурных фазовых превращений в ходе полимеризации и поликонденсации в процессе удаления физически и химически связанной воды. В результате растворения оксидов и гидроксидов



К. Б. Подболотов
E-mail: kirilbor@gmail.com

получают высоковязкие суспензии, которые могут длительное время находиться в гомогенном состоянии [9–11].

Номенклатура используемого сырья для составляющих керамики может быть существенно расширена за счет использования различных промышленных отходов. Это позволяет снизить стоимость, а в ряде случаев добиться более высоких свойств материалов. Ввиду этого особый интерес вызывают фосфаты алюминия, которые чаще всего используются с обязательным участием SiO_2 . Оксид фосфора P_2O_5 , взаимодействуя с силикатами, при их значительном количестве может приводить к снижению огнеупорности вследствие появления легкоплавких соединений. Поэтому синтез фосфатов как вяжущих в производстве огнеупорной керамики должен рассматриваться по многокомпонентным системам. При этом кремнезем относится к числу наиболее инертных веществ по отношению к ортофосфорным кислотам [12, 13].

Существует несколько методов получения алюмосиликатной огнеупорной керамики на основе фосфатного связующего. Первый из них связан с введением ортофосфорной кислоты непосредственно в порошковую шихту перед ее формованием. Второй — с предварительным синтезом связки для последующего добавления в шихту перед ее формованием.

Известно, что во избежание чрезмерного выделения фосфорного ангидрида технология производства шамотных безобжиговых огнеупоров с использованием ортофосфорной кислоты и фосфатных связующих должна предусматривать минимально возможную влажность бетона и сушку при температурах не выше $200\text{ }^\circ\text{C}$, при этом дальнейшая термообработка недостаточно высушенного материала нежелательна [14].

Известны многочисленные огнеупорные массы, изготовленные на фосфатных связках [15–20]. Разработанные материалы характеризуются высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами как при обычных, так и при высоких температурах. При этом возможность использования отходов производства, лома и боя огнеупорных изделий, доступность сырьевых материалов и их низкая стоимость, простота технологического процесса получения материалов открывают широкие перспективы в разработке новых материалов на фосфатных связующих с улучшенными характеристиками.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения огнеупорных материалов использовали шамот (бой огнеупорных изделий марки ША), муллитсодержащие отходы, шлак плавки алюминия (ШПА), огнеупорную глину марки ПГБ, ортофосфорную кислоту (ГОСТ 6552). Муллитсодержащие отходы — бой форм для отлив-

ки жаростойких сплавов, состоящий, по данным РФА, из муллита, Al_2O_3 и примеси SiO_2 (отмечается присутствие аморфной фазы). Структура материала представлена волокнистыми образованиями фазы муллита, сцементированными аморфной составляющей. Бой измельчали до прохождения через сито с ячейкой $0,20\text{ мм}$.

ШПА состоит из смеси металлического алюминия, хлоридов натрия и калия, оксидов алюминия, кремния, железа, а также продуктов взаимодействия металла и флюса с атмосферой и футеровкой плавильной печи и содержит также частицы разрушившегося огнеупора. Используемый ШПА представляет собой порошок серого цвета. Химический анализ показал присутствие в нем следующих элементов, %: Al 35,0–43,5, O 40,0–46,2, Si 4,0–5,0, Mg 2,3–2,5, Na 0,9–2,0, K 0,3–0,8, Ca 0,6–0,7, Fe 0,7–1,9, Cl 0,9–1,5, N 5,0–10,5, что в целом при пересчете на чистые оксиды соответствует следующему составу, %: Al_2O_3 70,2–80,8, SiO_2 10,0–12,0, MgO 5,0–6,0, CaO 0,8–1,0, Na_2O 0,6–2,5, K_2O 0,2–0,6, FeO 0,8–2,4. С помощью РФА установили, что в шлаке присутствуют металлический Al (5–10 %), Si, Al_2O_3 , шпинель MgAl_2O_4 , AlN, мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ и NaCl в малых количествах. Al_2O_3 в шлаке присутствует в форме γ -фазы с кубической кристаллической решеткой, которая при $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ превращается в корунд (α -фазу) с гексагональной решеткой. Для исследования ШПА измельчали до прохождения через сито с ячейкой $0,1\text{ мм}$.

Сырьевую смесь готовили сухим смешением исходных компонентов, после чего добавляли раствор фосфорной кислоты. Полученную массу выдерживали в течение 1 ч. Образцы в виде цилиндров диаметром и высотой 30 мм прессовали при $30\text{--}40\text{ МПа}$ на гидравлическом прессе марки ПСУ-50 и затем сушили при $(100\pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу типа СНОЛ до постоянной массы. Образцы спекали в лабораторной электропечи типа SNOL 6,7/1300 (на воздухе) при $1100\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Образцы охлаждали инерционно вместе с печью до комнатной температуры.

Кажущуюся плотность, водопоглощение, открытую, закрытую и общую (истинную) пористость образцов определяли по стандартной методике, предел прочности при сжатии — на прессе типа ИП-100, теплопроводность материала — на приборе LFA 457 MicroFlash фирмы Netzsch Gerätebau (Германия). Термостойкость изучали лабораторным способом, заключающимся в определении количества теплосмен ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ – вода) до разрушения материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения материала, обладающего хорошими физико-механическими характеристиками, необходимы следующие условия: материал

основы-заполнителя должен иметь, кроме необходимых механических и термомеханических характеристик, по возможности наиболее плотную упаковку частиц; связующее должно равномерно покрывать зерна компонентов в смеси; для облегчения перемещения частиц при уплотнении необходимо присутствие пластичных добавок, которые должны иметь минимальный размер зерен для предотвращения образования пор при их взаимодействии с компонентами. Модель структуры разрабатываемых материалов показана на рис. 1. В данном случае в качестве материала-основы использовали алюмосиликатный шамот, пластифицирующей и активной добавки — огнеупорную глину, балластной добавки — муллитсодержащие отходы, связующего — фосфорную кислоту и фосфатные соединения.

В качестве базового принят состав, содержащий 65 % алюмосиликатного шамота, 35 % огнеупорной глины и фосфорную кислоту 10 % от массы смеси. Исследовали влияние количества ШПА и муллитсодержащих отходов, а также гранулометрического состава шамотного заполнителя на физико-химические и механические характеристики материала.

Использование ШПА в составе смесей позволяет обеспечить ввиду наличия в шлаке оксидов алюминия и алюминия в активной форме более быстрое образование алюмофосфатов, что позволяет повысить прочность и плотность получаемых материалов. Добавка 5–10 % ШПА позволяет незначительно снизить пористость материала при практически неизменной плотности (рис. 2). Увеличение температуры обжига усиливает эффективность спекания при возрастании количества добавки ввиду увеличения количества образующейся жидкой фазы. Максимальный эффект проявляется при больших количествах добавки, однако при этом использование шлака представляется неэффективным из-за выделяющихся при взаимодействии с кислотой вредных газов. Кроме того, наличие в нем большого количества солей приводит к формированию стеклофазы, которая снижает термостойкость материалов. Таким образом, оптимально введение ШПА в состав смесей в количестве не более 5 %.

Применение муллитсодержащих отходов позволяет ввиду их игольчатой структуры осуществить армирование с повышением термомеханических характеристик материалов. Исследования проводили для составов с 60 % шамота и 5 % ШПА. При введении отходов наблюдается различие в их влиянии на пористость и плотность при разной температуре обжига (рис. 3): при обжиге при 1100 °С влияние практически не наблюдается (они даже несколько снижают плотность при содержании 10 %), в то время как при 1200 °С плотность повышается, а пористость снижается. Это можно объяснить структурно-фазовыми из-

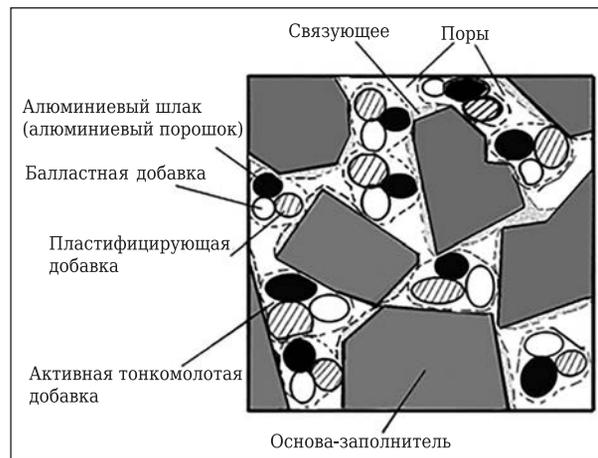


Рис. 1. Модель структуры создаваемого керамического материала

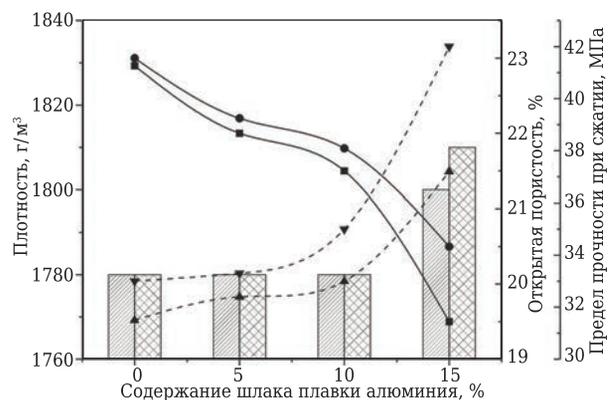


Рис. 2. Свойства материалов, полученных при использовании добавки ШПА: [штрихованная заливка], [сплошная заливка] — плотность; ●, ■ — открытая пористость; ▲, ▼ — предел прочности при сжатии при обжиге при температуре соответственно 1100 и 1200 °С

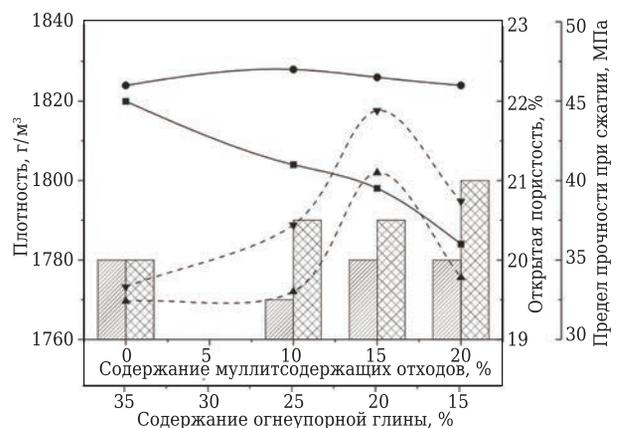


Рис. 3. Свойства материалов, полученных при использовании добавки муллитсодержащих отходов: [штрихованная заливка], [сплошная заливка] — плотность; ●, ■ — открытая пористость; ▲, ▼ — предел прочности при сжатии при обжиге при температуре соответственно 1100 и 1200 °С

менениями при изменении температуры обжига. Так, при 1200 °С кварц и аморфная составляющая в составе отходов начинают взаимодействовать с компонентами смеси, в первую очередь с окси-

дом алюминия в составе ШПА, глины и шамота с образованием первичного муллита. Это приводит к разрушению связи волокон муллита в структуре отходов и обеспечивает их подвижность, также происходит зарастание пор при образовании первичного муллита. Температура обжига 1100 °С недостаточна для активного протекания данных процессов, и уплотнение материала отсутствует.

Отмечена сложная зависимость прочности материала от количества отходов: при увеличении их содержания до 15 % прочность материалов увеличивается на 25–35 %, а при дальнейшем увеличении содержания до 20 % прочность снижается. Повышение прочности, вероятно, связано с увеличением доли армирующей волокнистой составляющей, а снижение — с нарастанием общего количества отщипателя в системе, что не позволяет обеспечить необходимую степень связанности частиц.

Фракционный состав огнеупорного заполнителя оказывает сильное влияние на формирование свойств материала из-за различной плотности упаковки частиц.

Применение фракционного состава шамота непрерывного типа (<3 мм) неэффективно, поскольку не позволяет получить плотную упаковку частиц заполнителя (рис. 4). Это приводит к снижению прочности и увеличению пористости

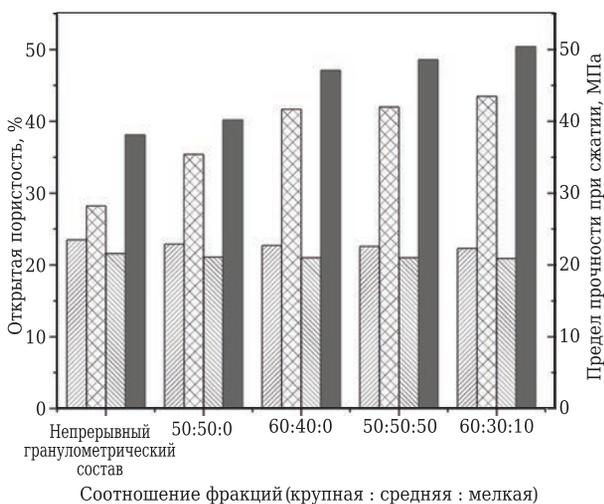


Рис. 4. Свойства материала в зависимости от гранулометрического состава шамотного заполнителя: ▨ — открытая пористость; ▩, ■ — предел прочности при сжатии при обжиге при температуре соответственно 1100 и 1200 °С

Библиографический список

1. Семченко, Г. Д. Неформованные огнеупоры / Г. Д. Семченко. — Харьков : НТУ ХПИ, 2007. — 304 с.
2. Семченко, Г. Д. Вогнетривкі виробі для футерування теплових технологічних агрегатів : навч. посіб. / Г. Д. Семченко. — Харків : НТУХПІ, 2009. — 176 с.
3. Шаяхметов, У. Ш. Опыт применения в промышленности керамических и огнеупорных материалов на основе фосфатных связующих / У. Ш. Шаяхметов,

материалов. Фракционированный шамотный заполнитель использовали при различных соотношениях фракций: крупная (3–1 мм) : средняя (1,0–0,5 мм) : мелкая (<0,5 мм). Показано, что применение трехфракционного состава по сравнению с двухфракционным обеспечивает формирование более плотного и прочного материала. Наиболее эффективно и оптимально использование фракционного состава, рассчитанного исходя из теории плотной упаковки при соотношении фракций крупная : средняя : мелкая, равном 60 : 30 : 10.

Таким образом, в качестве основы для производства огнеупорных керамических материалов можно рекомендовать состав, содержащий 60–70 % шамота алюмосиликатного при соотношении фракций 60 : 30 : 10 (крупная : средняя : мелкая), 20–30 % огнеупорной глины, <5 % ШПА, 15 % муллитсодержащих отходов и фосфорную кислоту до 10 % от массы сухой смеси. Термостойкость материалов составляет 30–50 теплосмен (1000 °С – вода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изготовления огнеупорных керамических материалов с высокими прочностью и термостойкостью на основе композиций фосфорной кислоты и вторичных ресурсов — алюмосиликатного шамотного заполнителя из боя огнеупоров, добавок шлака плавки алюминия и муллитсодержащих отходов из боя тиглей.

Установлены зависимости физико-химических и прочностных характеристик материалов от содержания добавок и фракционного состава заполнителя, а также температуры обжига. Показано, что наиболее эффективно и оптимально использование фракционного состава, рассчитанного исходя из теории плотной упаковки, при соотношении фракций крупная : средняя : мелкая, равном 60 : 30 : 10. Оптимальное содержание добавок для формирования прочной и плотной структуры составляет до 5 % ШПА и 15 % муллитсодержащих отходов. Установлено, что при увеличении содержания муллитсодержащих отходов до 15 % прочность материалов увеличивается на 25–35 %, а при увеличении до 20 % прочность материала снижается.

Материал из разработанного состава имеет плотность 1785–1795 кг/м³, открытую пористость 20–23 %, предел прочности при сжатии 40–50 МПа и термостойкость 30–50 теплосмен (1000 °С – вода).

- В. А. Щепелин, К. А. Васин, И. М. Валеев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 2. — С. 26–31.
4. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
5. Копейкин, В. А. Материалы на основе металлофосфатов / В. А. Копейкин, А. П. Перова, И. Л. Рашкован. — М. : Химия, 1976. — 200 с.

6. **Соколова, С. В.** Влияние структурно-энергетических характеристик гидроксидов металлов на их химическое связывание с ортофосфорной кислотой с целью получения фосфатных связующих для жаростойких бетонов / *С. В. Соколова // Огнеупоры и техническая керамика.* — 2004. — № 9. — С. 29–31.
7. **Волочко, А. Т.** Исследование физико-химических процессов при нагреве жаростойких материалов на фосфатном связующем / *А. Т. Волочко, И. А. Белов, О. Г. Бацевичус // Вест. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук.* — 2003. — № 3. — С. 40–43.
8. **Хорошавин, Л. Б.** Влияние концентрации фосфорной кислоты на некоторые свойства тонкомолотых огнеупорных материалов / *Л. Б. Хорошавин, П. Н. Дьячков, Б. В. Пономарёв // Огнеупоры.* — 1968. — № 3. — С. 40–43.
- Khoroshavin, L. B.** Effect of phosphoric acid concentration on some properties of finely milled refractory materials / *L. B. Khoroshavin, P. N. D'yachkov, B. V. Ponomarev // Refractories.* — 1968. — Vol. 9, № 3/4. — P. 166–169.
9. **Глинка, Н. Л.** Общая химия ; 3-е изд. / *Н. Л. Глинка.* — М. : Химия, 2001. — 499 с.
10. **Александрова, Г. Н.** Жаростойкие бетоны на фосфатных связках / *Г. Н. Александрова.* — М. : ЦИНИС, 1971. — 30 с.
11. **Везер, В.** Фосфор и его соединения / *В. Везер ; пер. под ред. А. И. Шерешевского.* — М. : Иностран. лит., 1962. — 688 с.
12. **Сычев, М. М.** Неорганические клеи / *М. М. Сычев.* — Л. : Химия, 1986. — 152 с.
13. **Судакас, Л. Г.** Фосфатные вяжущие системы / *Л. Г. Судакас.* — СПб. : РИА «Квинтет», 2008. — 260 с.
14. **Пилипчатин, Л. Д.** Определение фосфорного ангидрида в газообразных продуктах термообработки глинисто-шамотных масс на ортофосфорной кислоте / *Л. Д. Пилипчатин, В. И. Коздоба, А. С. Луценко, В. В. Песчанская // Огнеупоры.* — 1993. — № 1. — С. 17–20.
15. **Будников, П. П.** Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / *П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин.* — М. : Металлургия, 1971. — 192 с.
16. **Волочко, А. Т.** Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / *А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова.* — Минск : Беларуская навука, 2013. — 385 с.
17. **Шаяхметов, У. Ш.** Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения / *У. Ш. Шаяхметов.* — Уфа : Старая Уфа, 2001. — 150 с.
18. **Arun, S.** Wagh chemically bonded phosphate ceramics / *S. Arun.* — Elsevier, 2016. — 442 p.
19. **Харыбина, Ю. В.** Безобжиговые муллитокорундовые огнеупоры на фосфатных связках / *Ю. В. Харыбина, Я. Н. Путако, О. Я. Путако // Вісник НТУ «ХПІ».* — 2014. — № 7. — С. 141–146.
20. **Luz, A. P.** High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects / *A. P. Luz, D. T. Gomes, V. C. Pandolfelli // Ceram. Int.* — Vol. 41, № 7. — P. 9041–9050. ■

Получено 16.06.18

© К. Б. Подболотов, А. Т. Волочко, Н. А. Хорт, С. В. Гусаров, 2018 г.

Предлагаю брошюры

«**Квазиизостатическое прессование керамических изделий**» — краткое содержание докторской диссертации (объем 68 с.), 1990 г., и «**Некоторые виды брака в технологии прессования керамических изделий**» (объем 71 с.), 1989 г.

Квазиизостатическое прессование как метод в технологии изостатического прессования является единственным способом трехосевого объемного прессования, не требующим дорогостоящих изостатов. Прессование осуществляется на прессах статического прессования в пресс-формах, аналогичных пресс-формам статического прессования, прессуемым материалом в которых является твердый эластичный уретан. Метод разработан в СССР впервые в мире. К 1990 г. был освоен в 19 предприятиях страны, а также в 8 странах, но в связи с перестройкой технология была утрачена.

В брошюре приведена теория квазиизостатического прессования, описаны схемы разработанных способов прессования, схемы устройства пресс-форм, их общий вид. Представлены кинетика эластичных прессующих элементов пресс-форм, формулы для расчета пресс-буферов для каждого типа изделий.

Ассортимент предлагаемых изделий: 13 наименований колец, мелющие шары, капсулы и обечайки, тиглы, диски и шайбы, трубки и стержни, ребристые изоляторы. Способом квазиизостатического прессования опробована прессуемость графита, металлических порошков, стеклпорошков, ситаллов. Все материалы показали хорошую прессуемость, опрессованный полуфабрикат характеризовался высокими плотностью и механической прочностью.

Квазиизостатическое прессование обеспечивает высокое качество изделий, его производительность значительно выше, чем статического, также в несколько раз выше эксплуатационная стойкость пресс-форм.

Для возрождения утраченной технологии предлагаю указанные брошюры.

Разработчик технологии квазиизостатического прессования, кандидат химических наук

Тимохова Мария Ивановна

Контактный телефон: 8 495 613 56 20
Электронная почта: 06051961@yandex.ru