К. т. н. **З. А. Бабаханова**, д. т. н. **М. Х. Арипова** (✉)

Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 666.762.11+666.762.38].66.091.001.5

ВЫСОКООГНЕУПОРНЫЕ АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ШПИНЕЛЬНОЙ СВЯЗКЕ

На основе электрокорунда (Казогнеупор), зинельбулакского талька (Узбекистан), обогащенного графитового концентрата (Узбекистан) синтезированы шлакоустойчивые высокоогнеупорные алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы. Кристаллическая структура материалов представлена корундом и шпинелью. Огнеупорность керамических образцов выше 1800 °С, плотность 2520–2880 кг/м^3, водопоглощение 6,75–11,71 %, открытая пористость 16–29 %, предел прочности при сжатии 100–120 МПа.

Ключевые слова: *алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы, шпинельная связка, электроплавленый корунд, талькомагнезит, графитовый концентрат.*

В настоящее время черная металлургия является одним из основных потребителей огнеупоров — на ее долю приходится до 70 % общего потребления огнеупоров. При этом использование огнеупоров с более длительным сроком службы приводит к снижению удельного расхода огнеупоров. На современном этапе в странах Северной Америки, Европы и Японии потребление огнеупоров на 1 т стали составляет от 8 до 10 кг, в то время как уровень потребления в России, Китае и в других странах с развивающейся экономикой существенно выше — около 23 кг/т стали. Однако такие высокие уровни потребления существенно снизятся в течение следующих пяти лет, поскольку для черной металлургии с внедрением инновационных технологий производства стали требуются все более сложные огнеупорные материалы [1].

Использование в качестве огнеупоров керамических материалов объясняется удачным сочетанием их огнеупорности, термостойкости, износостойкости, шлако- и кислотоустойчивости, теплопроводности и других свойств. К таким материалам относятся корундовая, алундовая, высокоглиноземистая керамика, материалы на основе карбида кремния, периклаза, графита и др.

Для футеровки наиболее ответственных участков тепловых агрегатов черной и цветной металлургии предложены высокостойкие огнеупоры шпинельнопериклазоуглеродистого состава [2]. В качестве основных компонентов композиции на органической связке были использованы зернистый периклаз, мелкозернистая алюмомагнезиальная шпинель, углеродсодержащий материал, а также небольшие количества комбинированного антиоксиданта на основе порошка алюминия, алюмомагниевого сплава и порошка карбида кремния. Синтезированные материалы отличались повышенной устойчивостью к шлакам низкоосновного характера, пониженной окисляемостью и повышенным показателем термопрочности. Однако использование активных порошков металлов вызывает затруднения при проведении технологических процессов и создает экологические проблемы на производстве. Кроме того, использование предварительно синтезированной и измельченной алюмосиликатной шпинели при получении огнеупорного материала [3] требует значительных дополнительных энергозатрат.

На сегодняшний день актуальными являются разработки в области синтеза новых высокоогнеупорных шлакоустойчивых керамических материалов для различных переделов металлургического производства. В связи с этим цель настоящего исследования — изучение системы $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ в поле кристаллизации алюмомагнезиальной шпинели, муллита, форстерита и корунда для получения шлакоустойчивых огнеупоров на основе природных и синтетических материалов. В качестве основного объекта исследования для синтеза алюмопериклазоуглеродистых керамических огнеупоров были выбраны составы на основе корунда, талька, оксида магния, графита. Были синтезированы массы с содержанием электрокорунда (Казогнеупор) от 90 до 70 мас. %, зинельбулакского

✉
М. Х. Арипова
E-mail: aripova1957@yandex.ru

талька (Узбекистан) — от 5 до 30 мас. % и обогащенного графитового концентрата (Узбекистан) — от 5 до 10 мас. %, химический состав которых приведен в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведен состав марки АПУК-70 (алюмопериклазоуглеродистые ковшевые изделия с массовой долей Al_2O_3 не менее 70 %) по ГОСТ 5341–2016 [4].

Электроплавленый корунд завода «Казогнеупор» содержит, мас. %: Al_2O_3 98,11–98,79, SiO_2 0,13–0,30, Fe_2O_3 0,20–0,58, CaO 0,27–0,70 и имеет следующие показатели: огнеупорность 2050 °С, ТКЛР $8{\cdot}10^{-6}$–$9{\cdot}10^{-6}$ K^{-1}, плотность 3800–3920 кг/м^3. Электрокорунд химически стоек, инертен, представлен в основном α-Al_2O_3. Талькомагнезит Зинельбулакского месторождения представлен тальком (41,0 мас. %), магнезитом (56,2 мас. %), железистым гидрокарбонатом магния $Mg_6Fe_2(OH)_{16}(CO_3)$ (1,2 мас. %), Fe_2O_3 (0,8 мас. %), вюститом FeO (0,8 мас. %). Обогащенный графитовый концентрат получен путем флотационного и химического обогащения графитсодержащей руды проявления Захчахона Республики Узбекистан [5]. Химический состав графитового концентрата представлен графитом (>90 мас. %), зольность концентрата 9,7 %.

Образцы получали полусухим формованием на лабораторном прессе под давлением 20 МПа и обжигали в печи с силитовыми нагревателями при 1000–1450 °С в течение 2 ч. Физико-механические свойства синтезированных материалов приведены в табл. 2. Механические свойства образцов определяли методом неразрушающего динамического резонанса на пяти образцах. Предел прочности при сжатии варьировался от 100 до 120 МПа, огнеупорность образцов, определенная в условиях ТПП «Огнеупор», выше 1800 °С. Анализ физико-механических свойств образцов показал, что образцы составов 3–4 и 8–9 демонстрируют минимальные значения пористости и водопоглощения, что вызвано присутствием в их составе относительно высокого содержания плавней, допустимых по ГОСТ 5341–2016. Следует отметить, что одновременное присутствие в системе оксидов кальция и магния способно сдвинуть равновесие в сторону формирования легкоплавких эвтектик, в связи с чем в составе магнезиальных огнеупоров оптимальным является минимальное количество CaO.

Структуру опытных образцов изучали микроскопическим, электронно-

Таблица 1. **Химический состав синтезированных материалов и алюмопериклазоуглеродистого материала марки АПУК-70 по ГОСТ 5341–2016 [4], %**

Материал	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$K_2O + Na_2O$	C
Синтезированный состава:							
1	2,52	89,76	0,44	0,18	1,62	0,92	4,57
2	4,63	85,71	0,69	0,21	3,27	0,88	4,62
3	6,78	81,57	0,95	0,24	4,95	0,84	4,66
4	8,97	77,35	1,22	0,27	6,67	0,80	4,71
5	2,59	87,82	0,44	0,23	1,62	0,90	6,41
6	4,70	83,75	0,69	0,27	3,27	0,86	6,48
7	6,85	79,59	0,95	0,30	4,95	0,82	6,55
8	9,05	75,34	1,22	0,33	6,68	0,78	6,61
9	13,58	66,57	1,76	0,40	10,23	0,70	6,76
10	2,69	84,91	0,43	0,32	1,62	0,87	9,16
11	4,80	80,80	0,69	0,36	3,27	0,83	9,26
12	6,95	76,61	0,95	0,39	4,96	0,79	9,36
13	9,16	72,32	1,21	0,42	6,68	0,75	9,45
АПУК-70	Не норм.	> 70	Не норм.		5–11	Не норм.	> 5

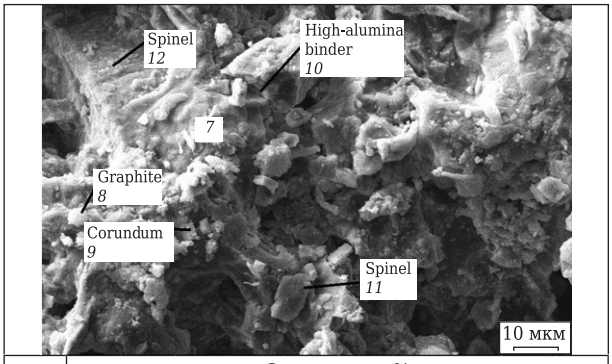
Таблица 2. **Физико-механические свойства опытных керамических образцов**

Образец	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Истинная плотность, г/см^3
Состава:			
1	21,79	9,45	2750
2	19,65	8,41	2760
3	18,10	7,63	2820
4	15,81	6,75	2880
5	22,82	10,52	2520
6	21,51	9,45	2630
7	18,47	9,07	2770
8	17,31	8,33	2790
9	17,12	8,02	2810
10	28,69	11,71	2660
11	27,35	10,67	2680
12	25,23	10,21	2700
13	22,78	9,90	2730
АПУК-70	9 (до коксования); факультативно (после коксования)	–	–

микроскопическим (СЭМ) и рентгенофазовым (РФА) методами анализа. Установлено, что при обжиге на воздухе на поверхности образцов происходит выгорание графитовой фазы, однако она сохраняется внутри образцов. Окисление графита замедляется вследствие покрытия зерен пластичными компонентами талька, что подтверждается результатами СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (рис. 1). Результаты СЭМ показали распределение элементов в различных фазах материала. Элементный анализ на электронном микроскопе Carl Zeiss, Германия, был проведен на срезе образца при разном увеличении для получения усредненного количественного анализа, а также анализа различных компонентов керамики на наличие конкретных фаз. Образцы керамики напыляли под вакуумом наночастицами золота; толщина слоя 5 нм.

Минеральный состав синтезированных материалов исследовали с использованием полуколичественного РФА на дифрактометре AXS D8 Advance фирмы Bruker, Германия. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью программы Match, Universita di Padova. Результаты изучения фазообразования в алюмопериклазоуглеродистых керамических материалах показали, что при температурах обжига 1000 °С структура материала рыхлая, неспеченная, содержит форстеритовую, энстатитовую и корундовую фазы. При 1200 °С в системе $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ в присутствии небольшого количества примесей образуются легкоплавкие соединения, жидкая стеклофаза и начинается формирование шпинели.

Обжиг при 1450 °С приводит к формированию структуры шпинели $MgAl_2O_4$, при этом кристаллическая фаза образца, по данным РФА, представлена двумя минералами (рис. 2): корундом Al_2O_3 (от 60 до 70 %) и шпинелью $MgAl_2O_4$ (от 30 до 40 %). Учитывая склонность шпинели к образованию твердых растворов широкого диапазона, в синтезируемом материале следует ожидать образования твердых растворов с периклазом, глиноземом и оксидами железа со структурой шпинели — шпинелидов. Вследствие близости ионных радиусов железа и магния оксид железа (II) может распределяться в виде изоморфной примеси и образовывать твердые растворы замещения. Действительно, результаты энергодисперсионного РСМА (см. рис. 1) показали, что новообразованная магнезиальная шпинель содержит повышенную концентрацию железа. Высокое содержание алюминия также свидетельствует об образовании твердого раствора шпинели с глиноземом. Анализ диаграммы состояния системы $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ показал, что температура эвтектики твердого раствора шпинели с глиноземом составляет 1920 °С. Таким образом, образование шпинелидов не приводит к снижению огнеупорности материалов и позволяет получать высокоогнеупорные изделия с температурой плавления не ниже 1900 °С.



Фаза	Содержание, %									
	Si	Al	Mg	C	Fe	Ca	K	Na	Cl	O
7	12,6	10,1	2,9	21,4	1,0	0,8	0,3	1,2	–	49,7
8	1,9	13,7	4,2	37,6	2,7	2,4	1,0	0,9	1,4	34,2
9	3,7	46,7	0,4	–	1,0	5,0	3,1	1,8	3,3	35,0
10	21,9	22,2	0,8	–	1,5	3,1	3,2	1,2	1,4	44,7
11	7,2	30,5	10,0	–	4,1	1,2	0,3	–	–	46,7
12	3,0	44,0	9,8	–	3,5	–	–	0,3	–	39,4

Рис. 1. СЭМ-снимок и элементный состав керамического образца состава 8 по данным РСМА

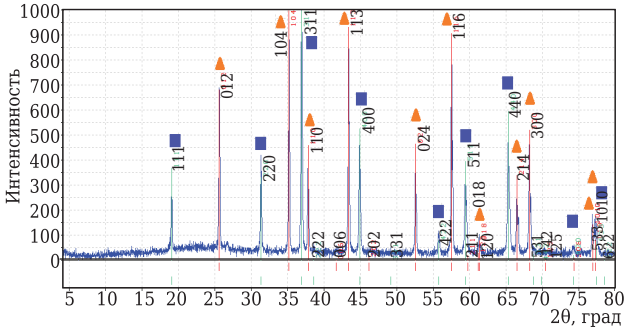


Рис. 2. Дифрактограмма керамики состава 8, синтезированной при 1450 °С: ■ — $MgAl_2O_4$; ▲ — Al_2O_3

Кристаллическая фаза в обожженном керамическом материале представлена минералами корундом и графитом, минералами спекания — высокотемпературной шпинелью (см. рис. 1), связка — высокоглиноземистой силикатной фазой. Поры в керамическом образце в основном изолированные, округлые, размерами от 10 до 50 мкм. Связка в синтезированных материалах представлена округлыми, неправильной формы зернами размерами менее 25 мкм (см. рис. 1). В целом связка отвечает за реологию и упаковку системы, а также за реакционную способность при образовании необходимых тугоплавких соединений и реактивность при образовании прочной связки между синтезированными зернами материала. Кроме того, связка образует матрицу, выполняющую защитную функцию при эксплуатации огнеупорного материала. Образование связки требует гораздо большего числа реакций, чем

фаза образования зерен. Алюмосиликатные огнеупоры, эксплуатируемые при низких температурах (до 1000 °С), содержат фазы связки, образованные при взаимодействии минералов глин с глиноземом с образованием муллита и стеклофазы. В углеродно-оксидных огнеупорах наличие фенольной смолы или пека в качестве связки приводит к образованию реактивной углеродной связи. В нашем случае фаза связки представлена шпинелью и высокоглиноземистой фазой переменного состава.

Основное уплотнение материалов производится на стадии прессования, поэтому при синтезе огнеупоров крайне важно получение материалов с более высокой плотностью и меньшими значениями водопоглощения и пористости. Увеличение плотности материала способствует повышению химической и термической стойкости огнеупорного материала. Стадия обжига образцов обеспечивает образование связей между компонентами материала и способствует повышению его прочности. В порошковой технологии синтеза керамики чем мельче частицы связки, тем она более реакционно-способна и обеспечивает лучшее связывание частиц материала. Это в основном способствует упрочнению керамического материала, однако с учетом того, что в его составе имеется большое количество разнообразных по свойствам фаз, это может привести также к образованию микротрещин, остаточных напряжений и пор, возникающих при несоответствии теплового расширения компонентов.

Образующаяся в результате твердофазовых реакций в составе керамического материала

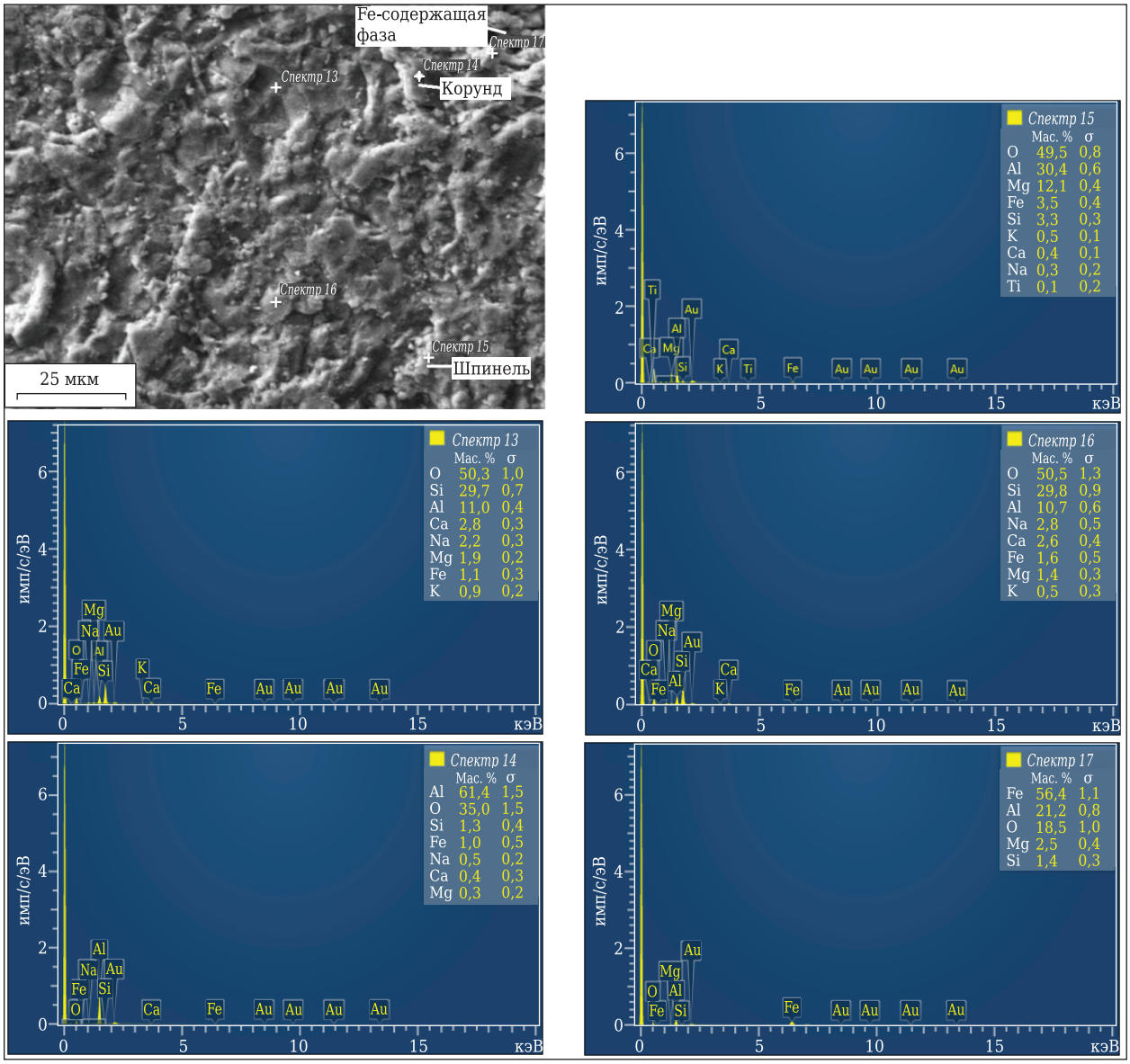


Рис. 3. СЭМ-снимок керамического образца состава 8 после испытания на шлакоустойчивость: *спектр 13* — алюмосиликатная связка; *спектр 14* — корунд; *спектр 15* — шпинель; *спектр 16* — алюмосиликатная фаза; *спектр 17* — зона диффузионного проникновения шлака АГМК по порам керамического образца

магнезиальная, или «благородная», шпинель $MgAl_2O_3$ широко используется как огнеупорный, конструкционный и электроизоляционный материал [6, 7] в связи с высокой температурой плавления — 2135 °С. При этом шпинели в основном синтезируют путем спекания или электроплавки тонкодисперсной смеси оксидов. По отношению к металлургическим шлакам шпинель более устойчива, чем корунд. При синтезе шпинелей, содержащих оксиды переменной валентности, важно соблюдать соответствующую газовую среду, предохраняющую эти оксиды от окисления или восстановления. В работах [2, 3, 8] для получения высокоогнеупорных материалов осуществлялся предварительный синтез шпинели при 1500–1800 °С. В опытных образцах, полученных нами на основе корунда, талька и графита (оптимальные составы 6–8), синтез шпинели происходит при более низких температурах (1450 °С) в процессе обжига изделий и позволяет сократить технологический этап предварительного синтеза шпинели, что обеспечивает значительную экономию энергетических затрат.

Шлакоустойчивость образцов определяли статическим методом в металлургическом шлаке Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) с выдержкой при 1550 °С 2 ч. Химический состав шлаков медеплавильного производства АГМК, %: Cu 0,66, Pb 0,1, Zn 0,9, S 1,2, Fe 33,19, SiO_2 34,65 [9]. Визуальный и СЭМ-анализ показал, что образцы на поверхности и на срезах не подверглись разрушению (рис. 3), глубина проникновения шлака в образец в пределах 2,5–3,0 мм. Как видно из рис. 3, основные кристаллические фазы в керамическом образце после испытания на шлакоустойчивость представлены крупными кристаллами корунда (10–25 мкм), мелкокристаллической фазой шпинели (1–5 мкм). Количество алюмосиликатной связки увеличивается, а проникновение металлургического шлака происходит в небольших количествах по границе фаз и порам образца.

Результаты определения шлакоустойчивости синтезированных материалов показали, что по химическим свойствам наиболее устойчивыми к воздействию расплавленных металлов являются образцы составов 4 и 8 с содержанием 5 и 7 мас. % графитового концентрата соответственно. Это обусловлено оптимальным соотношением физико-механических характеристик материалов и химического состава образцов. Образцы составов 4 и 8 обладают низкими значениями открытой пористости (15,81 и 17,31 %) и водопоглощения (6,75 и 8,33 %) и высокой плотностью (2880 и 2790 кг/м^3) по сравнению с другими синтезированными образцами (см. табл. 2). С учетом наблюдаемой диффузионной природы проникновения металлургического шлака по порам керамических образцов образование плотной кристаллической структуры способствует повышению шлакоустойчивости синтезированных материалов.

Таким образом, на основе электрокорунда, талькомагнезита и графитового концентрата синтезированы алюмопериклазоуглеродистые керамические материалы, отличающиеся повышенными огнеупорностью и шлакоустойчивостью. Испытания на огнеупорность, определенные в условиях ТПП «Огнеупор», показали, что синтезированные материалы относятся к высокоогнеупорным с температурой плавления выше 1800 °С.

Библиографический список

1. ***Lee, W. E.*** Refractories: controlled microstructure composites for extreme environments / *W. E. Lee, S. Zhang, M. Karakus* // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 6675–6685.

2. **Пат. 2167123 Российская Федерация.** Шпинельнопериклазоуглеродистый огнеупор / Чуклай А. М., Гореев Н. Г., Шатилов О. Ф., Бибаев В. М., Гущин В. Я., Коптелов В. Н., Фролов О. И., Спесивцев С. В., Елкина Т. Б. — № 97118322/03 ; заявл. 30.10.97 ; опубл. 20.05.01, Бюл. № 14.

3. ***Кащеев, И. Д.*** Особенности структуры и свойств тонких порошков шпинели и периклаза после различных видов помола : тез. докл. всероссийской конф. «Керамика и композиционные материалы» / *И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной.* — 20–27 июня 2004 г., г. Сыктывкар. — С. 184, 185.

4. **ГОСТ 5341–2016.** Изделия огнеупорные для футеровки сталеразливочных ковшей. Межгосударственный стандарт. — Введ. 2017. — 01–01. — М. : Стандартинформ, 2016.

5. ***Babakhanova, Z.*** The study of the mineralogical composition and flotation parameters of quartz-graphitized schist / *Z. Babakhanova, M. Aripova, N. Khodjaev, R. Khamidov* // Chemistry & Chemical Technology. — 2016. — Vol. 10, № 3. — P. 343–348.

6. ***Карташов, В. В.*** Наномодифицированные оксидные керамические материалы / *В. В. Карташов, А. В. Власов, Э. И. Денисова, Д. К. Алешин* // VI научно-техническая конференция ОАО «ОКБ «Новатор», 24–26 марта 2008 г., Екатеринбург. — С. 91, 92.

7. ***Resende, W. S.*** Key features of alumina/magnesia/graphite refractories for steel ladle lining / *W. S. Resende, R. M. Stoll, S. M. Justus* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 1419–1427.

8. **Пат. 20768849 Российская Федерация.** Углеродсодержащий огнеупор / Семянников В. П., Гельфенбейн В. Е., Журавлев Ю. Л., Гущин В. Я. — № 96 96113624 ; заявл. 22.07.96 ; опубл. 10.04.97.

9. ***Санакулов, К. С.*** Состояние и тенденции развития комплексного использования отходов цинкового и медно-молибденового производства АГМК / *К. С. Санакулов* // Горный вестник Узбекистана. — 2017. — № 2 (69). — С. 139–144. ■

Получено 03.04.18
© З. А. Бабаханова, М. Х. Арипова, 2018 г.