

К. т. н. **Р. В. Зубащенко** (✉), **В. И. Кузин**

ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол Белгородской обл., Россия

УДК 666.762.1-436.1

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЛЕГКОВЕСНЫХ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТОГО КАЛЬЦИНИРОВАННОГО ГЛИНОЗЕМА

Приведена характеристика отечественных корундовых теплоизоляционных изделий. Исследованы свойства корундовых легковесных изделий, полученных на основе микропористого кальцинированного глинозема. Показано, что такие изделия не уступают по физико-химическим свойствам традиционным легковесным изделиям корундового состава.

Ключевые слова: корундовые легковесные изделия, кальцинированный глинозем, пенополистирол, микропористая структура.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время корундовые теплоизоляционные изделия получили широкое применение [1–3]. Известны различные способы их производства. В частности, традиционные корундовые легковесные изделия содержат тонкомолотый глинозем (не более 1 % фракции $>0,06$ мм и не менее 35 % фракции <1 мкм) в количестве 95 % и мел CaCO_3 (5 %). Третьим компонентом служат опилки (15–20 % сверх 100 %), измельченные до размеров частиц менее 3 мм. Массу готовят в горизонтальной мешалке периодического действия. Влажность массы 31–35 %, количество воды (сверх 100 %) 45–54 %. Изделия формуют методом литья в металлические формы, сушат и обжигают при 1480–1540 °С. Кажущаяся плотность изделий 1,13–1,26 г/см³, теплопроводность 0,55–0,80 Вт/(м·К) [4].

Корундовые легковесные изделия получают путем сочетания методов выгорающих добавок и химического порообразования. Опилки, выполняющие роль выгорающей добавки, формируют в изделии макропоры. Микропоры образуются при разложении карбоната кальция, добавляемого в шихту. Недостатком получаемого теплоизоляционного изделия является высокий уровень брака сушки и обжига (трещины) из-за содержания в нем значительного количества тонкодисперсного материала (глинозема) и высокой влажности массы.

Известен состав для изготовления корундовых легковесных изделий, содержащий электрокорунд фракции 0,045–0,115 мм, тонкомолотый кальцинированный глинозем, высокоглиноземистый цемент, дисперсный глинозем и пенополистирол [5]. Недостатком изделий такого состава является отсутствие в них микропор. Присутствие только крупных пор (формируемых при выгорании пенополистирола при обжиге) в таких изделиях приводит к повышению их общей теплопроводности при высокой температуре. Известен также состав для изготовления легковесного огнеупора, включающий полые корундовые сферы, дисперсную алюмосиликатную смесь, кремнийорганическое связующее [6]. Недостаток этого и подобных составов — высокая кажущаяся плотность изделий, получаемых на основе полых корундовых сфер ($>1,2$ г/см³), что отражается на теплопроводности этих материалов.

Цель настоящей работы — получение низкого уровня брака и высоких показателей физико-химических свойств корундовых легковесных изделий кажущейся плотностью от 1,1 до 1,3 г/см³.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов для изготовления образцов использовали немолотый кальцинированный глинозем (Nabaltec), электрокорунд фракции мельче 0,09 мм, высокоглиноземистый цемент (>80 % Al_2O_3) и вспененный полистирол фракции мельче 2 мм.

Микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3 LMU. Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре ARLE'XTRA, гранулометрический состав



Р. В. Зубащенко
E-mail: zroman7777@mail.ru

— на лазерном анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTecplus, предел прочности при сжатии — по ГОСТ 4071.2–94 «Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения предела прочности при сжатии при комнатной температуре», кажущуюся плотность — по ГОСТ 24468–80 «Изделия огнеупорные. Метод определения кажущейся плотности и общей пористости теплоизоляционных изделий», остаточные изменения размеров при нагреве — по ГОСТ 5402.2–2000 «Изделия огнеупорные теплоизоляционные. Метод определения остаточных изменений размеров при нагреве», теплопроводность — по ГОСТ 12170–85 «Огнеупоры. Стационарный метод определения теплопроводности».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований готовили образцы с фиксированным количеством высокоглиноземистого цемента (см. таблицу). В исследуемых составах 1–3 изменяли соотношение между электрокорундом и немолотым кальцинированным глиноземом. Согласно диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличение содержания CaO снижает температуру плавления материала. Исходя из этого, количество цемента добавляли в количестве 30 % (~5 % CaO в материале). Такое содержание цемента обеспечивало необходимую прочность образцов как после сушки (2,5–2,9 МПа), так и после обжига (2,8–4,4 МПа), а также высокую

температуру эксплуатации. В качестве выгорающей добавки использовали пенополистирол в количестве 25, 30 и 35 л (на 100 кг сухой смеси). Воду затворения добавляли в количестве 30 % (сверх 100 %). Приготовленную массу укладывали в формы — кубы с ребром 100 мм (кроме образцов для определения теплопроводности) методом виброформования (частота 50 Гц, амплитуда 0,5 мм, время 15 с) и выдерживали в них в течение 1 сут в камере нормального твердения (относительная влажность 95 %, температура 20 °C). Затем формы разбирали и выдерживали образцы еще 3 сут также в камере нормального твердения. Далее образцы сушили при 110 °C в течение 1 сут и обжигали при 1350, 1400, 1450 °C с выдержкой при каждой температуре 2 ч.

При проведении исследований кажущуюся плотность образцов регулировали изменением количества пенополистирола и немолотого кальцинированного глинозема, изменяя таким образом содержание в материале макро- и микропор. Известно, что немолотый кальцинированный глинозем состоит из микропористых агрегатов (рис. 1). Наличие микропор обеспечивает материалу более низкое значение теплопроводности благодаря радиационной составляющей теплопроводности пор, которая пропорциональна их диаметру и кубу температуры [7]: $\lambda_{\text{изл}} = 4\sigma T^3 \delta$, где σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; δ — размер поры; f — коэффициент, связанный с оптико-геометрическими характеристиками принятой моделью поры и схемой расчета; T — температура.

На рис. 2 показано влияние выгорающей добавки и глинозема на кажущуюся плотность образцов, обожженных при 1450 °C. Видно, что при изменении количества полистирола кажущаяся плотность изменяется от 1,31 до 1,10 г/см³ (состав 1) и от 1,46 до 1,29 г/см³ (состав 3). Структура полученных образцов показана на рис. 3.

Состав образцов

Компонент	Содержание компонента, мас. %, в составе		
	1	2	3
Немолотый кальцинированный глинозем ($d_{50} = 63,6 \text{ мкм}$, $d_{90} = 110,7 \text{ мкм}$)	50	35	20
Электрокорунд (<0,09 мм)	20	35	50
Высокоглиноземистый цемент (>80 % Al_2O_3)	30	30	30

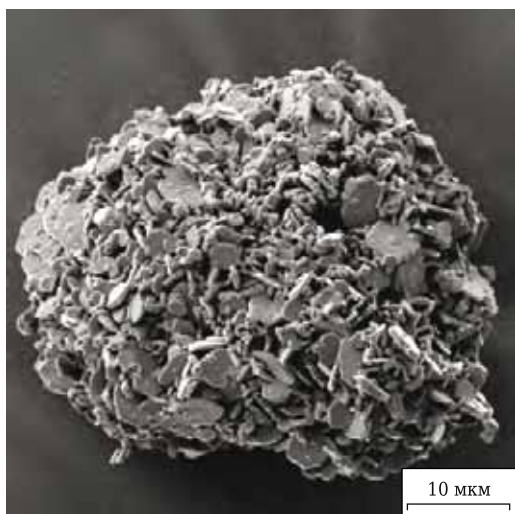


Рис. 1. Микрофотография кальцинированного глинозема (Nabaltec)

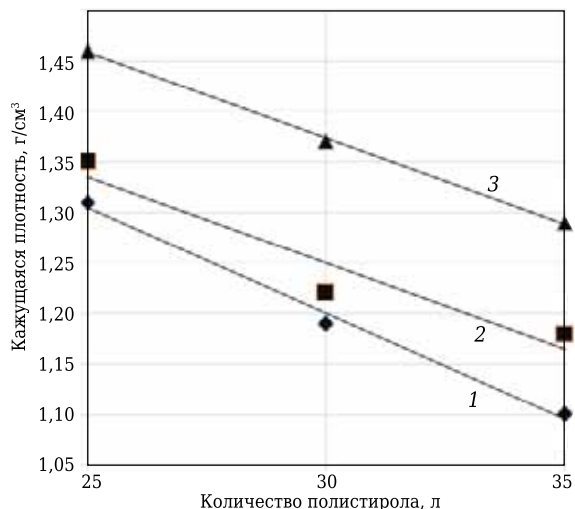


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности образцов, обожженных при 1450 °C, от содержания в них пенополистирола; цифры на кривых — состав образца (см. таблицу)

Известно, что исходная прочность изделий на основе высокоглиноземистого цемента при нагревании уменьшается. Условно можно выделить низкотемпературную (до 600 °С), среднетемпературную (600–1500 °С) и высокотемпературную (>1500 °С) области [8, 9]. В низкотемпературной области происходят разложение кристаллогидратов (в интервале 250–350 °С), удаление дисперсионной среды и другие превращения. Продукты твердения при температуре около 20 °С содержат САН_{10} , $\text{С}_2\text{АН}_8$ и АН_3 [10]. Изменения кристаллической структуры уменьшают механическую прочность композита. Интенсивное разложение и улетучивание пенополистирола происходит в интервале 250–320 °С, а полное удаление остатков органики заканчивается при 420 °С [11]. Характерные особенности строения материала после низкотемпературного прокаливания: высокая дисперсность кристаллических новообразований, высокоразвитая пористость и удельная поверхность, минимальная механическая прочность.

В среднетемпературной области высокоактивные продукты деструкции вяжущих подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, протекающим в твердом состоянии и направленным на приближение гетерогенной композиции к химическому и физическому равновесию с температурой. Важнейшими физико-химическими процессами в этом температурном интервале являются спекание огнеупора и рекристаллизация минеральных фаз, обуславливающие формирование кристаллического сростка и керамической структуры материала. В этой области температур образуется гексаалюминат кальция Са_6 (2,62, 2,48 и 2,11 Å, рис. 4). Конечный результат термообра-

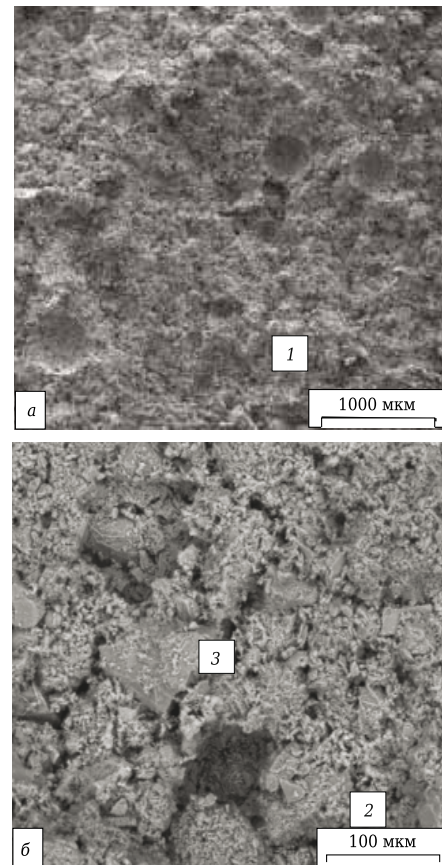


Рис. 3. Характерная макро- (а) и микроструктура (б) образцов после обжига при 1450 °С: 1 — пора, формируемая после выгорания пенополистирола при обжиге; 2 — кальцинированный глинозем; 3 — электрокорунд

ботки образцов при средних температурах — образование керамической структуры материала, обеспечивающей ему наиболее высокие физико-

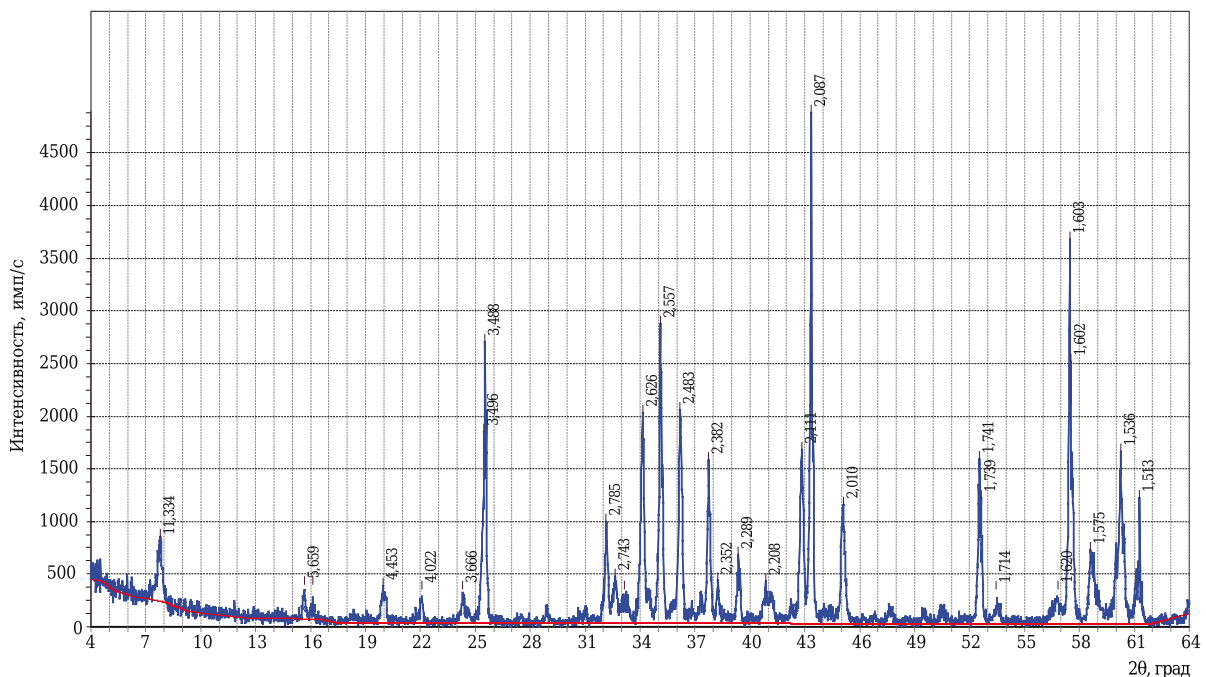


Рис. 4. Рентгенограмма образцов, обожженных при 1450 °С

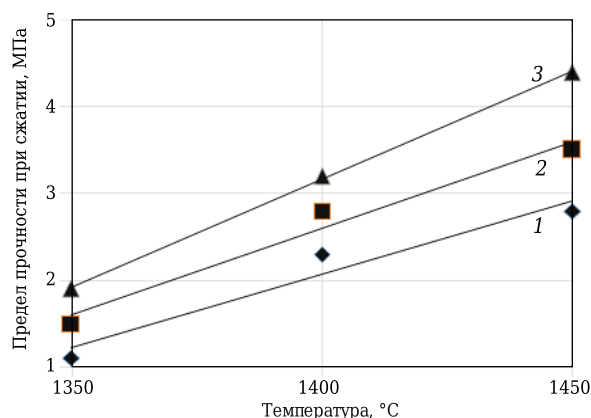


Рис. 5. Влияние температуры обжига на предел прочности при сжатии образцов составов 1–3, содержащих 35 л пенополистирола (на 100 кг сухой смеси)

химические показатели. В высокотемпературной области твердофазные и структурные изменения интенсифицируются и завершаются.

Очевидно, что предел прочности при сжатии образцов после сушки и обжига зависит от количества воды затворения (определяли влияние температуры обжига на механическую прочность образцов при содержании воды 30 % сверх 100 %). Механическую прочность образцов после сушки и обжига определяли при содержании пенополистирола 35 л (на 100 кг сухой смеси), поскольку такое количество выгорающей добавки обеспечивало необходимый диапазон кажущейся плотности (1,1–1,3 г/см³). Так, предел прочности при сжатии образцов составов 1, 2 и 3 после сушки при 110 °C составил соответственно 2,5, 2,8 и 2,9 МПа, после обжига 1450 °C — со-

ответственно 2,8, 3,5 и 4,4 МПа (рис. 5). Обжиг при 1450 °C обеспечил дополнительную усадку образцов при 1500 °C не более 1,05 % и у образцов составов 1, 2 и 3 составил соответственно 1,02, 1,05 и 1,04 %. Теплопроводность образцов, обожженных при 1450 °C, увеличилась при повышении кажущейся плотности и составила при средней температуре 650 °C у образцов составов 1, 2 и 3 соответственно 0,51 ($\rho_{\text{каж}} = 1,10 \text{ г/см}^3$), 0,55 ($\rho_{\text{каж}} = 1,18 \text{ г/см}^3$) и 0,67 Вт/(м·K) ($\rho_{\text{каж}} = 1,29 \text{ г/см}^3$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы свойства легковесных изделий на основе немолотого кальцинированного глинозема. Установлено, что его использование в составе корундовых легковесных изделий совместно с электрокорундом и высокоглиноземистым цементом позволяет получать изделия кажущейся плотностью от 1,1 до 1,3 г/см³ (заявка на изобретение 2018131669. Состав для изготовления корундовых легковесных огнеупоров / Зубащенко Р. В., Кузин В. И.). Полученные изделия с микропористой структурой (микропоры формируются благодаря использованию немолотого кальцинированного глинозема) не уступают по физико-химическим свойствам изделиям, полученным по традиционной технологии (с применением глинозема, мела и опилок). Применение виброформования позволяет уменьшить количество воды затворения, что снижает энергозатраты при сушке и вероятность образования трещин. Используемый грубодисперсный состав массы уменьшает усадку материала при обжиге и, соответственно, вероятность трещинообразования.

Библиографический список

1. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник ; под ред. Г. Роуча, Х. Вутнау ; пер. с нем. / Й. Алленштейн [и др.] — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
2. Ижорин, М. Н. Сооружение промышленных печей. Т. II. Строительство печей : справ. изд. / М. Н. Ижорин, Ю. П. Сторожков ; под. ред. М. Н. Ижорина. — М. : Теплотехник, 2006. — 720 с.
3. Кащеев, И. Д. Свойства и применение огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Теплотехник, 2004. — 352 с.
4. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М. : Металлургия, 1988. — 528 с.
5. Пат. 2615007 Российская Федерация. Композиция для изготовления легковесных огнеупоров / Полубесов С. Г. — № 2016108470 ; заявл. 10.03.2016 ; опубл. 03.04.17, Бюл. № 10.
6. Пат. 2564330 Российская Федерация. Состав для изготовления легковесного огнеупора / Аксельрод Л. М., Пицик О. Н., Найман Д. А., Лаптев А. П. — № 2014140006/03 ; заявл. 02.10.14 ; опубл. 27.09.15, Бюл. № 27.
7. Кингери, У. Д. Введение в керамику / У. Д. Кингери. — М. : Стройиздат, 1964. — 534 с.
8. Перепелицын, В. А. Закономерности минералообразования в огнеупорных бетонах / В. А. Перепели-

цын // Огнеупорные бетоны : сб. науч. тр. — Л. : ВостИО, 1984. — С. 25–34.

9. Стрелов, К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.

10. Zabolotskii, A. V. Modeling moisture movement within refractory concrete during drying by means of percolation structures / A. V. Zabolotskii, L. M. Aksel'rod, D. A. Marchenko // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 395–402.

Заболотский, А. В. Моделирование процесса перемещения влаги в огнеупорном бетоне при сушке с помощью перколяционных структур / А. В. Заболотский, Л. М. Аксельрод, Д. А. Марченко // Новые огнеупоры. — 2018. — № 8. — С. 28–35.

11. Sokov, V. N. Highly porous granulated corundum filler of alumina-foam polystyrene mixture. Part 8. Rational drying and firing regimes for crude corundum granules / V. N. Sokov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 357–377.

Соков, В. Н. Высокопористый гранулированный корундовый наполнитель из глиноземополистирольных масс. Часть 8. Рациональные режимы сушки и обжига сырьевых корундовых гранул / В. Н. Соков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 55–57. ■

Получено 15.03.19
© Р. В. Зубащенко, В. И. Кузин, 2019 г.