

К. Т. Н. В. Г. Леонов¹, К. Т. Н. Г. А. Афонина¹ (✉), В. Н. Дёмкин²

¹ Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Новомосковск Тульской обл., Россия

² ООО «Полипласт» г. Новомосковск Тульской обл., Россия

УДК 666.762.64-127

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ ПЕРИКЛАЗОВОЙ КЕРАМИКИ

Приведена сравнительная оценка способов получения пористой периклазовой керамики. В качестве наполнителя использованы электроплавленный периклаз и пористые гранулы периклаза, в качестве выгорающей добавки — опилки и гранулы мочевины. Исследовано влияние гранулометрического состава наполнителя, вида и количества спекающих и выгорающих добавок на пористость, прочность и газопроницаемость керамики.

Ключевые слова: пористая периклазовая керамика, электроплавленный периклаз, высокоглиноземистый цемент (ВЦ), пористость, прочность, газопроницаемость.

Периклаз является перспективным материалом для изготовления высокоогнеупорных изделий благодаря исключительно высокой шлакоустойчивости к металлургическим шлакам. Однако периклаз имеет высокий ТКЛР, обуславливающий низкую термостойкость, а также повышенную летучесть, особенно в восстановительных условиях и в вакууме, что резко снижает предельную температуру применения [1]. К недостаткам периклаза, существенно влияющим на выбор технологии его изготовления, относится также его гидратируемость. Этим объясняются ограниченное использование периклаза для изготовления пористых материалов шликерным способом и небольшое количество работ, посвященных этой теме.

Получение и применение пористых периклазовых огнеупоров целесообразно в тех случаях, когда требуется устойчивость в щелочных средах. Перспективно применение пористых периклазовых огнеупоров в качестве носителей катализаторов, фильтров. Так, при получении керамических фильтров на основе оксида магния для рафинирования прецизионных сплавов были выбраны в качестве выгорающей добавки бисерный полистирол и водная эмульсия ПВА в качестве связующего [2]. После обжига при 2000 °С в вакууме размер пор составил 1–5 мм. В установках ковш-печь для продувки стали инертными газами успешно используют фурмы, изготовленные из шихты, состоящей из 90 % зернистого и 10 % тонкомо-

лотого плавленного периклаза, и обожженные при 1700–1750 °С [1].

Обзор литературы показал, что получение высокопористой периклазовой керамики представляет сложную технологическую задачу. Определенные успехи в этом направлении достигнуты при использовании метода полусухого прессования крупнозернистой фракции периклаза с добавлением тонкомолотого порошка, активирующего спекание. Для интенсификации спекания и снижения температуры обжига до 1600–1650 °С в состав исходной шихты вводят минерализатор в виде солей или гидроксидов. Одновременно растворы солей или суспензии гидроксидов играют роль технологической связки на стадии прессования. Известно, что добавки Al₂O₃ активируют спекание за счет образования алюмомагнезиальной шпинели на поверхности зерен периклаза. Применение пористых гранул периклаза, получаемых распылением шликера в распылительной сушилке или протиркой через сито пластичной массы с последующей сушкой и обжигом, способствует повышению пористости.

Одним из перспективных способов получения высокопористой керамики является пропитка легко удаляемого наполнителя в виде гранул (ледяных или парафиновых) высококонцентрированными водными суспензиями на основе оксидов или глинистых материалов [3]. Применительно к периклазовой керамике этот способ нежелателен вследствие гидратируемости оксида магния. Поэтому в данной работе предлагается опробовать пропитку слоя гранул мочевины термопластичным шликером на основе порошка оксида магния.

Таким образом, задача настоящей работы — выбор магнийсодержащего компонента



Г. А. Афонина

E-mail: afonina.galina@gmail.com

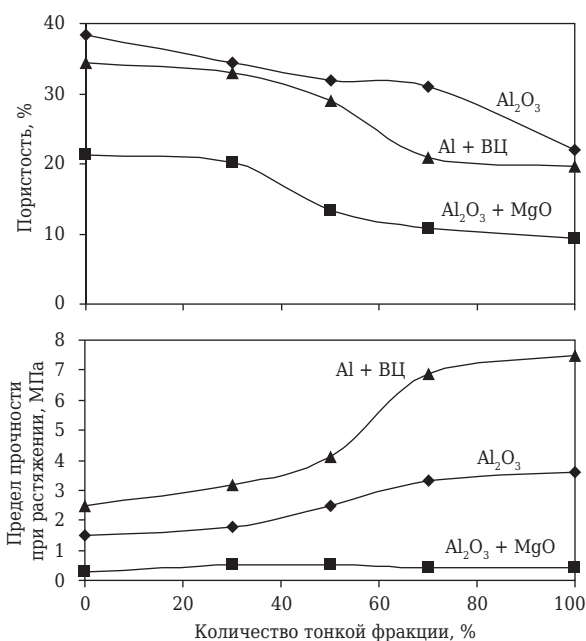


Рис. 1. Зависимости пористости и предела прочности при растяжении образцов на основе электроплавненого периклаза с добавками Al₂O₃, Al + ВЦ, Al₂O₃ + MgO от количества тонкой фракции

и добавок для получения высокопористой периклазовой керамики. Основные направления работы: изучение влияния вида и гранулометрического состава периклаза на свойства керамики, использование в качестве добавок, активирующих спекание, легкоразлагающихся при нагревании солей алюминия и магния, а в качестве порообразователей — древесных опилок и гранул мочевины. В качестве исходных магнийсодержащих компонентов выбраны электроплавненный периклаз (Япония), содержащий 98,1 % MgO; оксид магния квалификации ч. д. а., содержащий 98 % основного вещества. Спекорящие добавки вводили в виде растворимых солей алюминия и магния, гидроксида алюминия, высокоглиноземистого цемента марки ВЦ-70.

На первом этапе работы исследовали свойства пористой керамики на основе электроплавненого периклаза двух фракций с преобладающим размером зерен 0,63 и 0,04 мм в соотношении 100:0, 70:30; 50:50 и 0:100. В качестве добавок применяли 10 % Al₂O₃ в виде гидроксида алюминия и смесь 5 % Al₂O₃ и 5 % MgO, введенных в виде гидроксида алюминия и ацетата магния. Образцы прессовали под давлением 30 МПа и обжигали при 1650 °С. Качество образцов оценивали по показателям открытой пористости, предела прочности при сжатии или растяжении. Предел прочности при растяжении σ определяли методом диаметального сжатия и рассчитывали по формуле

$$\sigma = 2P/(\pi hd),$$

где P — разрушающаяся нагрузка, Н; h и d — высота и диаметр образца, мм.

Установлено, что при введении Al₂O₃ с увеличением количества тонкой фракции периклаза пористость образцов снижается и, соответственно, повышается их прочность (рис. 1). Это связано с ростом плотности упаковки зерен и образованием шпинели за счет взаимодействия Al₂O₃ с зернами наполнителя. Эффект упрочнения проявляется в большей степени для тонкой фракции периклаза. На начальной стадии спекания Al₂O₃ образует твердый раствор с периклазом, что способствует спеканию и упрочнению за счет развития прямых связей зерен; доля прямых связей увеличивается с повышением количества тонкой фракции периклаза. На заключительной стадии спекания образуется алюмомагнезиальная шпинель, что сопровождается увеличением объема. Вследствие этого усадка образцов после обжига незначительна и составляет 0,5–0,7 %.

Совместное введение Al₂O₃ и MgO приводит к снижению пористости образцов, одновременно уменьшается их предел прочности при растяжении до 0,3–0,5 МПа (см. рис. 1). По всей вероятности, взаимодействие между высокодисперсными оксидами добавки при 950–1250 °С с появлением шпинели способствует уплотнению образцов, но препятствует образованию прямых связей зерен наполнителя и, следовательно, упрочнению. Таким образом, для сохранения пористости и высокой прочности предпочтительнее использовать добавку Al₂O₃.

В настоящей работе в качестве спекорящей и упрочняющей добавки опробовали смесь 3 % высокоглиноземистого цемента (ВЦ) и 5 % алюминиевой пудры. Установлено, что с увеличением количества тонкой фракции периклаза от 0 до 100 % открытая пористость образцов снижается в 2 раза, а прочность возрастает в 3 раза (см. рис. 1). Положительное влияние этих добавок объясняется образованием алюминатов кальция и оксида алюминия при разложении продуктов гидратации цемента и появлением при температурах, близких к температуре обжига, расплава в системе CaO–Al₂O₃. Кроме того, уплотнению образцов способствует появление Al₂O₃ за счет окисления алюминиевой пудры и последующего образования шпинели. Поэтому у образцов, содержащих добавку Al + ВЦ, при обжиге наблюдается незначительное увеличение объема — на 0,5–1,0 %.

На примере составов на основе электроплавненого периклаза узкой фракции 0,4–0,8

Таблица 1. Состав и свойства образцов из масс на основе электроплавленного периклаза с добавкой ВЦ

Количество добавки ВЦ, мас. %	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности, МПа		Газопроницаемость, мкм ²	Линейная усадка, %
			при сжатии	при растяжении		
0	2,98	24,2	32	3,4	8,2	0,8
1	2,93	25,1	65	7,9	14,9	0,6
3	2,96	24,5	71	9,0	17,4	0,6
5	2,97	24,6	84	9,0	17,0	0,4

Таблица 2. Состав и свойства образцов на основе пористых гранул периклаза

Добавка	Линейная усадка, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Открытая пористость, %
Без добавок	11,2	0,3	46,2
Al ₂ O ₃ :			
3 %	12,4	1,0	48,3
5 %	10,8	1,5	45,2
10 %	13,1	5,2	46,8
Цемент:			
3 %	17,2	8,2	53,2
5 %	15,6	12,5	47,4

мм изучено влияние количества добавки ВЦ на пористость, прочность и газопроницаемость керамики. Отпрессованные под давлением 100 МПа образцы из масс влажностью 5–6 % обжигали при 1650 °С с выдержкой 3 ч. Установлено, что добавка 3–5 % ВЦ способствует значительному увеличению прочности образцов (табл. 1). Открытая пористость и плотность образцов при этом находятся на уровне этих показателей образцов без добавок, а газопроницаемость увеличивается в 2 раза. Среднегидравлический диаметр пор, рассчитанный по показателю газопроницаемости, увеличивается до 48 мкм. Образующиеся алюминаты кальция имеют более низкую плотность, чем периклаз, а количество расплава незначительно. Вследствие этого при введении добавок открытая пористость и плотность образцов практически не изменяются. Косвенным подтверждением этому служит их незначительная усадка (0,4–0,6 %) после обжига и уменьшение усадки с увеличением количества добавки.

Для повышения пористости целесообразно использовать пористый наполнитель, представляющий собой спеченные гранулы периклаза. Пористые гранулы получали протиранием через сито № 1 пластичной массы на основе порошка MgO квалификации ч. д. а. влажностью 15–18 % при 1400 °С. Пористость гранул составила 12–15 %. Добавки, активирующие спекание, вводили в виде раствора нитрата алюминия, суспензии гидроксида алюминия и

ВЦ. Образцы формовали виброукладкой гранул с использованием в качестве связки 10–12 % 5 %-ного раствора КМЦ. После обжига при 1650 °С пористость образцов с добавкой Al₂O₃ составила 45–48 %, предел прочности при растяжении 1–5 МПа (табл. 2). Добавка ВЦ способствует повышению прочности при сохранении высокой пористости образцов на основе пористых гранул периклаза. Поэтому такой материал можно рекомендовать для высокотемпературной теплоизоляции.

На втором этапе работы изучали свойства пористой керамики, полученной по методу выгорающих добавок. Для приготовления образцов использовали периклаз с размером зерен менее 0,04 мм, опилки фракции 0,63–1,0, добавку 10 % Al₂O₃. Образцы получали формованием из масс влажностью 15 %. Установлено, что введение опилок способствует повышению пористости до 32–36 %, но предел прочности при растяжении образцов не превышает 1,5 МПа. Так как причиной разрыхления и снижения прочности образцов может быть гидратация периклаза, особенно в случае использования высокодисперсного порошка, то в работе использовали органическую связку следующего состава, мас. %: парафин 83,0, петролатум 9,2, воск 5,9, олеиновая кислота 1,9. Количество связки было выбрано, исходя из получения минимальной вязкости шликера. Для снижения склонности к гидратации порошок MgO квалификации ч. д. а. предварительно обжигали при

Таблица 3. Состав и свойства образцов из масс на основе порошка периклаза с выгорающими добавками

Выгорающая добавка	Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при растяжении, МПа	Газопроницаемость, мкм ²	Линейная усадка, %
Опилки:					
5 мас. %	2,81	27,4	5,6	0,4	18,0
7,4 мас. %	2,66	33,0	6,0	0,7	16,7
11,0 мас. %	2,25	41,3	1,9	63,1	14,8
Мочевина фракции:					
0,63–1,0 мм	2,28	43,7	3,2	1,3	18,7
1,0–1,6 мм	1,84	51,5	1,6	6,0	18,8

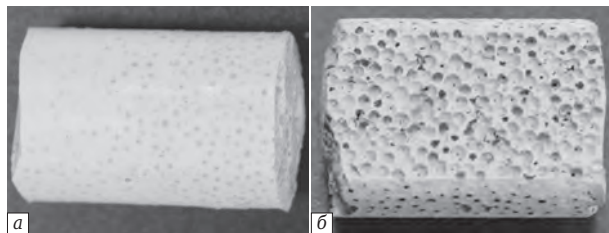


Рис. 2. Образцы, полученные методом пропитки слоя гранул мочевины термопластичным шликером, после отверждения связки (а) и после обжига (б)

1400 °С и дезагрегировали помолом до удельной поверхности частиц 10000 см²/г.

В качестве выгорающих добавок выбраны древесные опилки и гранулы мочевины. Опилки вводили в виде фракции 0,63–1,0 мм в количестве 5, 7,4 и 11,0 мас. % (50, 60 и 70 об. %), мочевины в виде фракций 0,63–1,0 и 1,0–1,6 мм. Для получения ячеистой структуры пористой керамики уплотненный слой гранул мочевины пропитывали термопластичным шликером на основе порошка MgO. Образцы с мочевиной формовали с помощью формы-шприца, проталкивая шликер, разогретый до 70 °С, через слой гранул мочевины с помощью поршня. После удаления связки в засыпке при 1000 °С образцы обжигали при 1650 °С с выдержкой 3 ч. На рис. 2 показаны образцы после отверждения связки и после обжига. Установлено, что с увеличением количества опилок пористость образцов повышается от 27 до 45 %, а плотность и прочность закономерно снижаются (табл. 3). Резкое повышение показателя газопроницаемости при введении 11 мас. % опилок связано,

очевидно, с образованием трещин за счет разрушения перемычек между порами. Следствием этого является и значительное снижение плотности и прочности образцов. Применение мочевины в качестве порообразующей добавки позволяет получить образцы пористостью до 51,5 % (см. табл. 3).

Структура образцов характеризуется высокой однородностью, размер пор 0,6–1,0 мм (см. рис. 2). Наиболее оптимальное сочетание пористости и прочности обеспечивает использование мочевины фракции 0,63–1,0 мм. По уровню прочности и газопроницаемости эти образцы уступают образцам, полученным из электроплавленого периклаза. Это объясняется тем, что крупные поры, образующиеся при удалении мочевины, не образуют единой системы пронизываемых каналов.

Таким образом, добавка ВЦ способствует повышению прочности в случае использования как плотного заполнителя, так и пористого. Причем на основе электроплавленого периклаза фракции 0,4–0,8 мм получена практически безусадочная керамика, характеризующаяся оптимальным сочетанием пористости, прочности и газопроницаемости. Такая керамика может быть рекомендована в качестве высоко-температурной теплоизоляции, устойчивой к воздействию щелочных сред.

Метод пропитки гранул мочевины термопластичным шликером на основе порошка MgO целесообразно использовать при получении изделий сложной формы с однородной пористой структурой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — С. 400–403.
 2. **Могилевский, Е. И.** Технология изготовления и испытания керамических фильтров для прецизионных сплавов / Е. И. Могилевский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 1. — С. 43–45.

3. **Пат. 2408741 РФ, МПК С 22 С 1/08, В 22 F 3/11.** Способ получения высокопористого материала / Беляков А. В., Белякова Л. А., Бучилин Н. В., Строганова Е. Е. ; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1. ■

Получено 07.07.15
 © В. Г. Леонов, Г. А. Афонина,
 В. Н. Дёмкин, 2015 г.