

П. М. Плетнёв¹, Д. С. Тюлькин², В. А. Богданов²

¹ ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный университет путей сообщения», г. Новосибирск, Россия

² Холдинговая компания ОАО «НЭВЗ-Союз», г. Новосибирск, Россия

УДК 666.762.11

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ ВИБРОЛИТЬЯ

Разработана технология изготовления корундовых огнеупоров и огнеупорной оснастки (изделий), применяемых при производстве технической керамики. Составы корундовых огнеупоров, полученные на основе полифракционного электроплавленного корунда, глинозема и высокоглиноземистого цемента, обладают высокой термомеханической устойчивостью до 1700 °С. Методом виброуплотнения изготовлены огнеупорные изделия больших габаритов и сложной конфигурации. Произведена оценка термомеханической устойчивости образцов и производственная апробация разработанных составов и технологии.

Ключевые слова: корундовые огнеупоры, высокоглиноземистый цемент, виброуплотнение, глинозем, тонкомолотый материал.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием высокотехнологичных областей промышленности в России все большую роль играют керамические изделия функционального назначения, для большинства из них технологические процессы получения связаны с высокими температурами. Для их производства требуется применение огнеупорной оснастки для синтеза материала и обжига изделия. Детали огнеупорной оснастки имеют разные габариты и конфигурации. Габариты и форма огнеупорной оснастки применительно к конструкции обжигаемых изделий индивидуальны. При обжиге изделий из наиболее распространенной алюмооксидной керамики, температура обжига которой 1650–1750 °С, необходима огнеупорная оснастка, способная выдерживать без разрушения нагрузку обжигаемых изделий при заданной температуре при максимальном числе циклов обжига. В настоящее время отечественного производства подобной огнеупорной оснастки нет, предприятия – изготовители технической керамики вынуждены использовать дорогостоящую импортную огнеупорную продукцию и одновременно осуществлять научный поиск составов и технологий огнеупорной оснастки собственного производства.

Выполненные в последнее время в этом направлении работы по получению муллитокорундовых и корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья [1, 2] позволяют решить задачу оснащения производства керамики рядом огнеупорных деталей простой конфигурации, работающих до 1500–1550 °С. С целью удовлетворения потребности керамического производства в огнеупорных деталях сложной формы, работающих при более высоких температурах

(выше 1600 °С), было выполнено настоящее исследование.

Получение изделий сложной конфигурации в виде капсул, фасонных подставок представляет значительные технологические трудности, связанные прежде всего с их формообразованием. Из известных методов формования керамических изделий практический интерес представляет метод виброуплотнения, основанный на тиксотропных свойствах бетонной смеси. Метод позволяет изготавливать высокотемпературные изделия больших габаритов сложной конфигурации, получение которых полусухим прессованием является дорогостоящим и порою технологически невозможным [3].

В зависимости от условий службы огнеупора в качестве вяжущего бетонной смеси могут быть использованы различные виды цемента, в том числе глиноземистый цемент [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глиноземистый цемент (ГЦ) отличается от других видов цемента высокой огнеупорностью, малой усадкой при твердении, короткими сроками схватывания и большой прочностью после твердения. Перспективность использования ГЦ для получения огнеупорного бетона обусловлена двумя важными его особенностями. Во-первых, в продуктах твердения этого цемента отсутствует гидрат кальция, который при нагреве переходит в СаО, склонный к гашению водой и разрушению материала; во-вторых, при обжиге изделий между продуктами твердения ГЦ и заполнителем протекают твердофазные реакции, обеспечивающие получение огнеупорного керамического ма-

териала с заданными показателями по плотности и прочности.

Анализ диаграмм состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показывает, что для получения материала с огнеупорностью выше 1600°C соотношение оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ должно быть не менее чем 3:1. Повышение термомеханической устойчивости огнеупора с использованием ГЦ будет определяться как соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}$ (чем оно больше, тем выше огнеупорность), так и присутствием примесных оксидов. При содержании в цементе примесей SiO_2 и Fe_2O_3 менее 1 мас. % заметного снижения огнеупорности материала не произойдет, а в случае значительного содержания (до 10 мас. %) SiO_2 в цементе можно ожидать, что огнеупорность понизится, но это снижение не будет носить экстремальный характер.

Исходя из общих принципов проектирования состава огнеупорный бетонной смеси, можно предположить, что увеличение содержания Al_2O_3 в составе цемента (высокоглиноземистый цемент — ВГЦ) будет способствовать повышению рабочей температуры бетонов, а использование огнеупорного заполнителя с определенным фракционным составом и включение в состав шихты микронных и субмикронных глиноземистых добавок позволят как уменьшить содержание ВГЦ, так и снизить водоцементное соотношение при сохранении реологических свойств бетона. В качестве заполнителя в шихте могут быть использованы высокотемпературные формы электроплавленного муллита или корунда с температурой плавления 1850°C (муллит) и выше 2000°C (Al_2O_3).

В работе были применены высокоглиноземистые цементы двух марок с содержанием Al_2O_3 не менее

70 (ВГЦ-70) и 80 (ВГЦ-80) мас. % соответственно (табл. 1). Эти цементы рекомендованы для получения высокотехнологичных огнеупоров, работающих при температурах свыше 1400°C . Огнеупорность по пирометрическому конусу для ВГЦ-70 $1590-1620^\circ\text{C}$, для ВГЦ-80 — $1770-1810^\circ\text{C}$. Реологические свойства бетонных смесей с использованием данных марок ВГЦ позволяют применять укладку смеси как заливкой, так и виброуплотнением. Растекаемость масс более 30 %, сроки схватывания от 40 до 500 мин, прочность после 24 ч твердения 30–50 МПа обеспечивают необходимую технологичность процесса получения изделий.

В качестве заполнителя использовали плавленный электрокорунд с размером зерен от 0 до 3 мм Юргинского абразивного завода, связующей составляющей служила смесь, состоящая из тонкомолотого бокситогорского глинозема марки ГН, тонкомолотого боя муллитокорундового состава и высокоглиноземистого цемента с содержанием Al_2O_3 не менее 70 мас. % (см. табл. 1).

Важной технологической операцией при изготовлении высокотемпературных корундовых огнеупоров является подготовка высокодисперсного тонкомолотого материала из смеси глинозема марки ГН и боя муллитокорундового состава.

По данным лазерной granulometрии исходный глинозем марки ГН имеет значительный разброс по granulometрическому составу — от долей микрона до 100 мкм при среднем значении размера частиц 25–30 мкм (рис. 1, а). Сухое измельчение исходного глинозема в шаровой мельнице в течение 24 ч позволяет получить порошок с преимущественным размером частиц, не превышающим 10 мкм, и средним значением 3,6 мкм (рис. 1, б).

Таблица 1. Характеристика исходных сырьевых материалов, мас. %

Материал	Состав								минеральный	грануломет- рический
	химический									
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O+ Na ₂ O			
Юргинский электрокорунд	>99	0,17	0,30	–	–	–	0,30	Корунд >99	$d = 3-6 \text{ мм} - 21,4$, $d = 3-0,5 \text{ мм} - 50,0$, $d < 0,5 \text{ мм} - 28,6$	
Бокситогорский глинозем марки ГН*	>99	0,08	0,02	–	–	–	0,10	α-Al ₂ O ₃ >95	$d_{cp} = 2,5 \text{ мкм}$	
Бой муллитокорундового состава	78,4	19,5	0,22	0,14	0,6	–	–	Муллит — 64,1, корунд — 35,9	$d_{cp} = 2,1 \text{ мкм}$	
Высокоглиноземистый цемент:										
ВГЦ-70	68,7– 70,5	0,2– 0,6	0,1– 0,3	28,5– 30,5	<0,5	<0,4	<0,50	Основные фазы: CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃	Остаток на сите 90 мкм < 5	
ВГЦ-80	79,5– 82,5	<0,35	<0,2	16,2– 17,8	<0,5	<0,3	<0,70	Основные фазы: CaO·Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃	Остаток на сите 90 мкм < 5	
* Потери массы при прокаливании <0,2 мас. %.										

* Потери массы при прокаливании <0,2 мас. %.

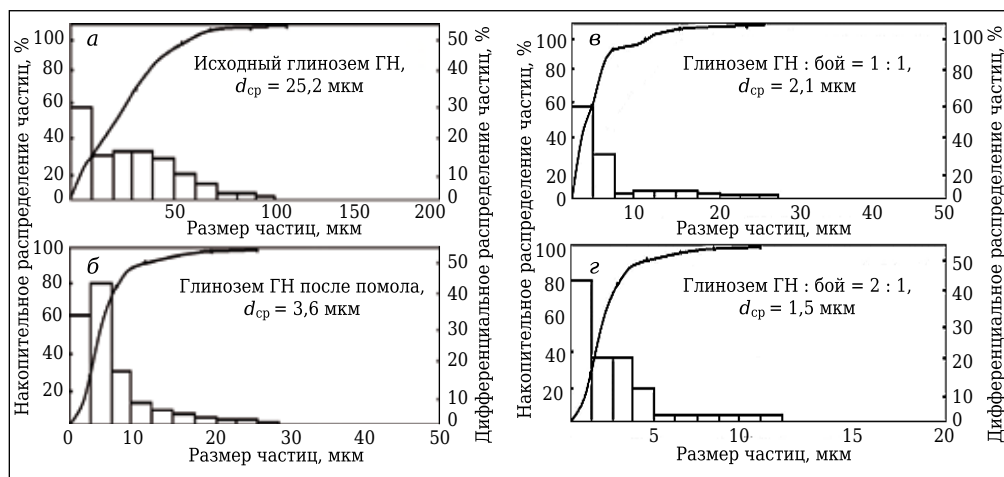


Рис. 1. Гранулометрический состав глинозема марки ГН и тонкомолотого материала

Компоненты экспериментальных шихт (табл. 2) — глинозем ГН и бой — предварительно подвергали измельчению до тонины $d_{cp} = 1,5 \div 2,0$ мкм (рис. 1, в, г). Следует отметить, что при одинаковых режимах измельчения изменение соотношения глинозем:бой в сторону уменьшения содержания боя в тонкомолотом материале способствовало повышению дисперсности порошка. Это было связано с сокращением количества крупнозернистых частиц электроплавленного муллита в порошке, обладающих высокой прочностью.

Использование в составе шихты тонкомолотого материала высокой дисперсности необходимо для обеспечения минерализующего действия на спекание огнеупоров и на формирование необходимой поровой структуры изделия, являющейся важным параметром для обеспечения высоких термомеханических свойств материала.

Экспериментальные составы (табл. 2) были выбраны на основе физико-химических принципов проектирования огнеупоров, включающих создание армирующей матрицы из полифракционного порошка электрокорунда и тугоплавкой связки.

Применение в составе муллитокорундового боя [1] предполагало использование его, с одной стороны, как вторичного сырья, а с другой стороны, как потенциально качественного связующего, поскольку импортные изделия огнеупорной оснастки из этого материала имели высокие эксплуатационные свойства.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Важным параметром, определяющим реологические и тиксотропные свойства формовочной массы, является ее водосодержание. Как известно, оптимальное водоцементное (ВЦ) соотношение для бетонной смеси определяется исходя из основного закона прочности бетона, но с учетом специфической функции вяжущего, вводимого в состав огнеупорной шихты; подбор содержания ВГЦ и ко-

личества воды для затворения осуществляли экспериментально. Содержание ВГЦ в шихте и водосодержание массы должны быть минимальными, но достаточными для того, чтобы после приложения вибрации масса приобрела текучее состояние и заполнила форму необходимой конфигурации, а после

затвердевания изделия должны иметь достаточную технологическую прочность для транспортировки на последующие операции.

Водоцементное отношение в массе без использования пластифицирующих добавок определяли путем ступенчатого изменения от 0,65 до 1,00 с шагом 0,05. При ВЦ менее 0,65 масса не имела формовочных свойств. Установлено, что при соотношении ВЦ в пределах 0,85–1,00 масса заполняла форму изделия (плиты размерами 150×150×30 мм) ровным однородным слоем.

Таблица 2. Составы корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента*¹

Компоненты связующего* ²	Содержание компонента связующего, мас. %, в шихте состава					
	1	2	3	4	5	6
Тонкомолотый бой	10–15	–	–	–	–	–
Тонкомолотый бой и глинозем в соотношении:						
2 : 1	–	10–15	–	–	–	–
1 : 1	–	–	10–15	–	–	–
1 : 2	–	–	–	10–15	–	–
Тонкомолотый глинозем	–	–	–	–	10–15	10–15

*¹ Все составы содержали 75–80 мас. % электрокорунда и 6–9 мас. % ВГЦ. Для составов 1–5 использован ВГЦ-80, для состава 6 — ВГЦ-70.

*² Водосодержание всех составов 6–8 мас. %.

Надо полагать, что увеличенное отношение ВЦ для данных составов связано с наличием в массе тонкомолотого глинозема, который может гидратировать. Опыты показали, что образцы-изделия после процесса твердения (сушки) в нормальных условиях в течение 10–24 ч свободно извлекались из формы и обладали достаточной технологической прочностью.

Наряду с определением оптимального ВЦ-отношения необходимо было оценить рациональное содержание ВГЦ в шихте. Критерием по содержанию ВГЦ в шихте была принята удобоукладываемость массы при виброуплотнении. Были приготовлены шихты с содержанием ВГЦ от 15 до 0 мас. % с шагом 5 мас. %. Установлено, что удовлетворительные формовочные свойства достигаются при содержании 6–10 мас. % ВГЦ. Предел прочности при сжатии образцов после твердения в течение 10–24 ч составлял от 20 до 35 МПа, после обжига при 1650 °С он увеличился до 87–110 МПа. Кажущаяся плотность спеченных образцов 3,00–3,15 г/см³, открытая пористость 18–22 % (табл. 3).

Микроструктурный анализ образцов огнеупоров в аншлифах и изломе образцов свидетельствует, что образцы имеют структуру монолита с сохранением заданного скелета армирующей матрицы и равномерно распределенного между зернами корунда мелкозернистого связующего вещества. Видимых дефектов в виде трещин, расслоения, крупных пор в образцах не обнаружено (рис. 2).

Оценка термомеханической устойчивости корундовых огнеупоров с использованием высокоглиноземистого цемента была произведена по методике, приближенной к реальным условиям эксплуатации огнеупорной оснастки [5]. В качестве образцов для испытания были взяты плиты размерами 150×150×30 мм, опирающиеся на две опорные стойки с пригрузом массой 1,2 кг в центре плиты. Испытания образцов проводили в туннельной печи при максимальной температуре 1650–1670 °С. Продолжительность цикла (время нахождения в печи) составляла 56 ч. Время пребывания образца в высокотемпературной зоне (1650–1670 °С) печи было равно 2 ч.

За показатели термомеханической устойчивости образцов принимались величина прогиба плиты и ее целостность (отсутствие трещин и разрушения) в зависимости от количества циклов прохождения в указанном режиме. В качестве контрольного образца тех же размеров использован материал импортного производства, обладающий высокими эксплуатационными свойствами. В табл. 4 представлены результаты термомеханических испытаний образцов исследуемых составов огнеупоров. Образец с обозначением «К» представлял импортный огнеупор.

Испытания показали, что образцы огнеупоров составов 1–3 имеют пониженную термомеханическую устойчивость по сравнению с контроль-

Таблица 3. Показатели спекания образцов корундовых огнеупоров

Состав образца	Кажущаяся плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа	Огнеупорность, °С
1	3,10	6,1	19,1	1,2	105	1600
2	3,10	6,2	21,0	1,1	92	1650
3	3,00	7,3	22,1	1,0	90	1700
4	3,10	6,0	21,3	0,7	112	1750
5	3,15	5,9	18,2	0,6	87	1770
6	3,06	6,9	21,2	0,7	110	1600

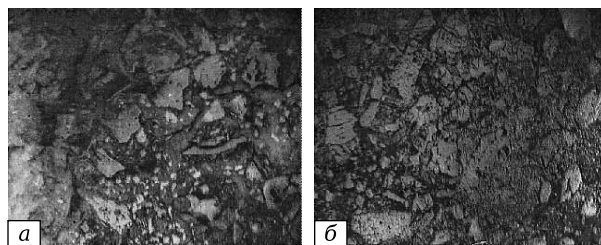


Рис. 2. Микроструктура корундового огнеупора: а — состав 4; б — состав 5

Таблица 4. Результаты термомеханических испытаний корундовых огнеупоров

Состав образца	Величина прогиба, мм, после числа циклов*									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4	0,85	1,15	1,55	1,70	1,95	2,95	Р	–	–	–
5	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90	0,90	0,90	1,00
К	0,65	0,70	0,85	1,00	1,05	1,05	1,05	1,05	1,10	1,10

* Р — трещины или разрушение образца, образцы 1–3 разрушились после одного цикла.

ным образцом. Огнеупоры составов 4 и 5 имели сопоставимые результаты по деформационным явлениям с импортным огнеупором.

Составы 4 и 5 огнеупоров с высокой термомеханической устойчивостью были испытаны в аккредитованной лаборатории огнеупоров ООО «Тагильский огнеупорный завод». Испытания образцов по ГОСТ 4070 подтвердили результаты производственной оценки: при максимальной температуре 1700 °С не было зафиксировано деформационных явлений.

Практическое апробирование составов и технологии получения огнеупорных изделий сложной конфигурации методом виброуплотнения было осуществлено при изготовлении огнеупорных изделий в виде капсулы, плиты, стойки, предназначенных для синтеза спека и обжига керамических деталей (рис. 3). Получены положительные результаты по их эксплуатационной надежности.

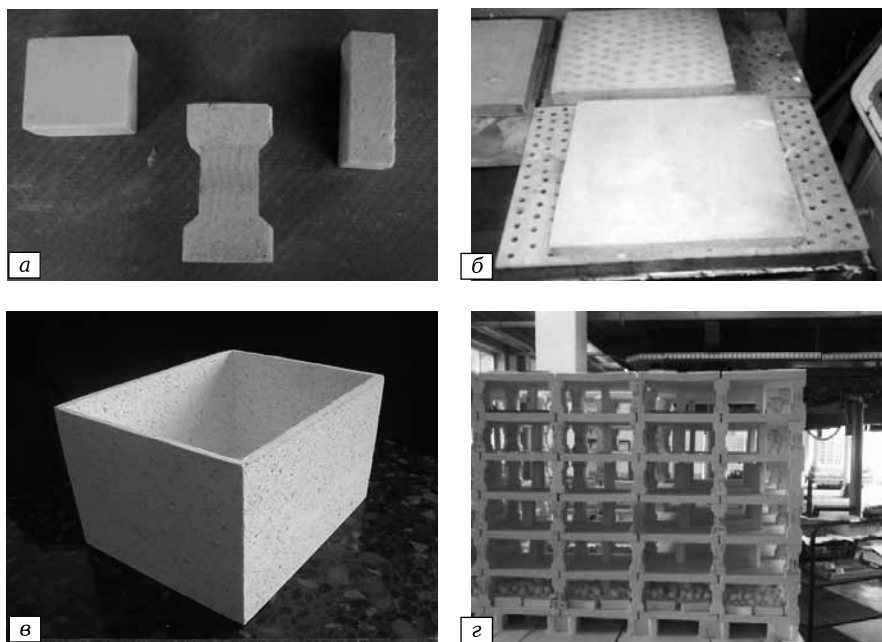


Рис. 3. Опытные образцы огнеупорных изделий: а — огнеупорные стойки; б — огнеупорная плита; в — капсуль; г — этажерка из стоек и плит для обжига изделий

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе электроплавленного корундового порошка, глинозема марки ГН и высокоглиноземистого цемента с содержанием Al_2O_3 не менее 80 мас. % разработаны составы и технологические режимы изготовления крупногабаритных огнеупорных изделий сложной конфигурации, которые способны выдерживать механические нагрузки при температурах 1650–1700 °С и могут быть использованы в качестве огнеупорной оснастки при производстве технической керамики.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Плетнёв, П. М.** Структурно-фазовые характеристики импортного огнеупора и муллитокорундовые составы с использованием его боя / П. М. Плетнёв, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 1/2. — С. 20–25.
2. **Плетнёв, П. М.** Экспериментальные составы корундомуллитовых огнеупоров на основе отечественного сырья / П. М. Плетнёв, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 3. — С. 10–14.
3. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М.: Интернет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
4. **Попов, К. Н.** Строительные материалы и изделия / К. Н. Попов, М. Б. Каддо. — М.: Высшая школа, 2002. — 367 с.
5. **Тюлькин, Д. С.** Сравнительный метод испытания огнеупоров на деформационные явления при высоких температурах / Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, П. М. Плетнёв // Сб. тр. Всерос. науч.-практ. конф. «Качество и инновации — основа современных технологий», 2012. — С. 144–151. ■

Получено 21.05.13

© П. М. Плетнёв, Д. С. Тюлькин, В. А. Богданов, 2013 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



THERMEC' 2013
Dec. 2-6, 2013, Las Vegas, USA

INTERNATIONAL CONFERENCE ON
PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS
Processing, Fabrication, Properties, Applications



THERMEC '2013 — 8-я Международная конференция по современным материалам

На конференции будут рассмотрены все аспекты обработки, изготовления, структуры как черных, так и цветных металлов, а также композиций, включая биоматериалы, топливные элементы, наноматериалы, стекла и другие современные материалы.

2–6 декабря 2013 г. • г. Лас-Вегас, США

<http://www.thermec.org/template3s/>