## Э. Эндрюс<sup>1</sup> (🖂), С. К. Й. Гаву<sup>2</sup>, М. Аппия<sup>1</sup>, А. Индоме<sup>1</sup>, А. Фудзи<sup>1</sup>, Дж. Абака<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> Отделение материаловедения, Университет Кваме Нкрума науки и технологии, Кумази, Гана
- <sup>2</sup> Отделение геологического инжиниринга, Университет Кваме Нкрума науки и технологии, Кумази, Гана<sup>-</sup>

УДК 666.762.1.017:620.173

## ПРОЧНОСТЬ ОГНЕУПОРОВ НА ОСНОВЕ ЛИТОМАРЖИКОВОЙ ГЛИНЫ ПОСЛЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Для улучшения пластичности литомаржиковой глины использовали три вида глин — Мфензи (Mfensi), Афари (Afari) и Фосу (Fosu) в качестве связующих. Образцы из литомаржиковой глины и глинистого связующего изготавливали путем их смешивания в соотношении 4:1, формования, сушки и обжига при 1350 °C в течение 2 ч. Были определены величины таких показателей, как линейная усадка при обжиге, кажущаяся плотность, открытая пористость, гидратационная способность и предел прочности при сжатии. Предел прочности при изгибе обожженных изделий был замерен до и после циклического температурного воздействия с целью оценки термостойкости. Результаты показали, что свойства обожженных изделий в большой мере зависят от химического состава глинистых связующих веществ. Глина Мфензи характеризовалась хорошим сочетанием свойств: низкой гидратационной способностью, высокими показателями предела прочности при сжатии и термостойкости.

Ключевые слова: литомаржиковая (структурная) глина, огнеупор, предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе, циклическое температурное воздействие.

## ВВЕДЕНИЕ

Литомаржиковая (структурная) глина образовалась в результате неполного процесса бокситизации. Она встречается при добыче бокситов на месторождении Авазо (Awaso) в провинции Ашанти (Ashanti) в Гане [1] и состоит из глинозема (31-45 %), кремнезема (27-52 %) и небольших количеств примесей в виде оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оксидов калия K<sub>2</sub>O и натрия Na<sub>2</sub>O. По химическому составу литомаржикитовой глины ясно, что ее можно использовать в качестве огнеупорного материала. Однако у нее имеется такой недостаток, как низкая пластичность, поэтому для того, чтобы можно было изготовить огнеупорную массу, необходимо добавить соответствующее количество подходящего связующего. Хорошее сочетание свойств получено при применении в качестве связующего 20 мас. % глины Мфензи [2]. Сообщается также об оптимизации синтеза при производстве огнеупорных масс из литомаржиковой глины при применении в качестве

> ⊠ Э. Эндрюс E-mail: anthonydrews@gmail.com

связующего 20 мас. % глины Мфензи [3]. При анализе на рентгеновском дифрактометре изделий, обожженных при 1400 °С с выдержкой 1 ч, обнаружилось наличие муллита, кристобалита и кварца в качестве основных кристаллических фаз с небольшим содержанием корунда [2, 3]. Огнеупорные изделия, изготовленные из литомаржиковой глины, содержат большое количество кремнезема, что оказывает отрицательное влияние на их огнеупорность и механические свойства. Поэтому продолжаются исследования с целью разработки альтернативных связующих, которые оказывают минимальное отрицательное воздействие на огнеупорность изделий, изготовленных из литомаржиковой глины.

Для эксплуатации в футеровках печей металлургической промышленности требуются огнеупорные изделия с высокой термостойкостью. Воздействие термоударов на футеровку приводит к потере жесткости, механической прочности и общему ухудшению состояния материала [4, 5]. Повреждение огнеупоров в результате термоударов приводит к возрастанию прямых и косвенных расходов на обслуживание тепловых агрегатов. Термостойкость огнеупоров на основе литомаржиковой глины еще не исследовалась. Химический состав связующего материала может оказывать воздействие на физические и механические свойства огнеупоров на основе литомаржиковой глины после циклического температурного воздействия. Информации о поведении огнеупоров из литомаржиковой глины в условиях термоударов нет, но ее можно получить экспериментальным путем. Одним из популярных простых испытаний на определение термостойкости огнеупорных изделий является метод погружения в воду [6-9]. После проведения эксперимента обычно производится визуальное обследование трешин, ведется отсчет количества циклов до появления повреждения. определяются остаточные показатели механических свойств. Цель данной работы состоит в том, чтобы определить влияние различных глинистых связующих на некоторые физические и механические свойства огнеупоров на основе литомаржиковой глины. Результаты представлены в виде анализа влияния химического состава связующих материалов.

#### методология

#### Материалы

В качестве основного сырья была взята литомаржиковая глина, добытая в Гане на месторождении Авазо (Awaso) в провинции Ашанти (Ashanti). В качестве глинистых связующих использовали глины Афари (Afari). Фосу (Fosu) и Мфензи (Mfensi). Образцы глин до обработки высушивали в печи при 105 °С в течение 24 ч и затем измельчали в вибрационной мельнице в течение 30 мин. На рентгеновском флуоресцентном спектромере (XRF-Spectro X-LAB 2000) был определен химический состав глин. Результаты представлены в таблице. Во всех образцах глин глинозем и кремнезем составляли более 70 % от общего химического состава. Примеси в сырье: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, MqO, MnO, TiO<sub>2</sub>, CaO и K<sub>2</sub>O. В глине Афари обнаружилось самое высокое содержание глинозема и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в глине Фосу — самое высокое содержание SiO<sub>2</sub> по сравнению с количеством этих вешеств в других глинистых связующих.

Гранулометрический анализ проводили с помощью прибора Mastersizer 2000 фирмы «Malvern». Результаты представлены на рис. 1. Средний размер зерна  $d_{50}$  литомаржиковой глины, глин Афари, Фосу и Мфензи составил 18,51, 44,95, 39,81 и 34,67 мкм соответственно. Самые мелкие частицы и самый узкий разброс размеров зерна обнаружен у литомаржиковой глины, а вот связующие содержали крупное зерно с широким разбросом размеров частиц. Меньше всего крупных частиц содержится в глине Мфензи.

Минеральный состав глин исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Siemens D5000, работающего при 40 кВ и 40 мА на Cu K<sub>α</sub>-излучении. Образцы сканировали при 10-50° (20) с длиной шага 0,02°. На рис. 2 представлены графики, полученные при исследовании материалов методом рентгеновской дифракции. Пики, полученные при исследовании литомаржиковой глины, свидетельствуют о наличии двух основных кристаллических фаз: каолина и гиббсита, причем у пиков каолина



Рис. 1. Зерновой состав исходных глинистых материалов. Глина: 1 — литомаржиковая; 2 — Афари; 3 — Фосу; 4 — Мфензи



**Рис.** 2. Дифрактограммы литомаржиковой глины (*a*), глин Афари (*b*), Фосу (*c*) и Мфензи (*d*)

Химический состав сырья, мас. %										
Глина	$Al_2O_3$	$SiO_2$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MnO	$\Delta m_{\Pi p \kappa}$
Литомаржиковая	39,6	41,8	1,5	0,5	0	1,3	0,3	0,5	0,5	14,0
Афари	26,6	48,9	6,7	1,7	1,6	0,8	0,2	0,1	0	12,0
Фосу	17,8	72,5	0,6	0,1	0,3	1,0	0,2	2,3	0	5,2
Мфензи	23,4	58,6	3,63	2,1	1,4	0,9	0,1	1,3	0	8,0

40

более высокая относительная интенсивность, чем у гиббсита. У глины Мфензи в качестве основной кристаллической фазы обнаружен кварц, а также небольшое количество каолина. В глинах Афари и Фосу имеются относительно низкие концентрации кварца и каолина.

Сканирующий электронный микроскоп FE-JOEL 7200 был применен для определения морфологии порошков. Результаты представлены на рис. 3. Литомаржиковая глина (рис. 3, *a*) представляет собой смесь пластинчатых по форме частиц, в то время как глинистые связующие



**Рис. 3.** Микроструктура (SEM) исходных глинистых порошков: *а* — литомаржиковая глина; *б* — Афари; *в* — Фосу; *г* — Мфензи

(рис. 3,  $\delta$ -г) состоят из частиц в форме треугольников. В более ранних работах сообщается, что частицы в форме пластинок способствуют спеканию глиняной керамики, поскольку в их присутствии структурная консолидация происходит при относительно низких температурах (примерно 500 °C) [10]. Однако не все каолиновые глины пластичны [11] и не все они просто поддаются спеканию, что можно наблюдать по каолину в литомаржиковой глине. Хорошо кристаллизованный каолин и относительно большой средний размер зерна являются причающаяся в бокситовых месторождениях Авазо, непластична [11].

Коэффициент пластичности литомаржиковой глины, исследуемой в данной работе, и коэффициент пластичности глинистых связующих определяли согласно ASTM D 4318–10. Коэффициент пластичности литомаржиковой глины, глины Афари, Фосу и Мфензи составляет 9,02, 37,98, 20,55 и 25,02 соответственно. Этот коэффициент для всех видов глин, за исключением офлитомаржиковой глины (oflithomargic clay), находится в пределах рекомендованного для огнеупорных материалов диапазона пластичности (10–6) [11]. Следовательно, литомаржиковую глину можно использовать для производства огнеупорных масс при условии добавления подходящего связующего в правильной пропорции.

## Ход эксперимента

Путем влажного перемешивания были приготовлены три состава (80 мас. % литомаржиковой гли-

ны и 20 мас. % глиняной связки). Образцы были названы по типу связующего: LA (lithomargic-Afari), LF (lithomargic-Fosu) и LM (lithomargic-Mfensi). Из смесей были сформованы тридцать образцовкубиков (по десять с каждым связующим) с размером ребра 50 мм. Образцы изготовлены путем полусухого прессования и сушки для определения кажущейся плотности, открытой пористости, гидратационной способности и предела прочности при сжатии. Дополнительно были изготовлены 36 образцов (по 12 с каждым связующим) размерами 150 × 20 × 20 мм для определения предела прочности при изгибе и проведения испытаний по циклическому температурному воздействию. Сформованные образцы обжигали в муфельной печи при 1350 °C с выдержкой 2 ч. Параметры уплотнения были определены по показателям линейной усадки при обжиге (ASTM C326-09), открытой пористости и кажущейся плотности, которые были определены с помощью метода вытеснения водой (метод Архимеда) по ASTM C134. Фазовый состав обожженных изделий определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD). Тестировали 5 образцов каждого состава, затем рассчитывали среднюю величину.

Термостойкость образцов определяли с помощью метода погружения в воду по ASTM (C1171). Образцы нагревали в печи со скоростью 10 °С/мин до 1200 °С. Изделия выдерживали при этой температуре в течение 1 ч, чтобы достичь теплового равновесия внутри образца. Затем образцы охлаждали в течение 15 мин в 5 л воды, имеющей комнатную температуру (25 °С). Регистрировали количество циклов N до разрушения каждого образца. После испытания образцы высушивали, а затем определяли предел прочности при изгибе, рассчитывали потери прочности в процентах. Предел прочности при изгибе определяли у трех образцов и рассчитывали среднюю величину.

#### Результаты и обсуждение

На рис. 4 представлены результаты анализа образцов методом рентгеновской дифракции. Обнаружены крсталлические фазы муллита, кристобалита, кварца и свободного диоксида кремния. Можно заметить, что относительная интенсивность фазы кварца имеет наибольшую величину в образце LF, затем следует образец LM, за ним — LA. Это объясняется относительно высоким содержанием SiO<sub>2</sub> в глинистом связующем Фосу. В глине Мфензи меньше SiO<sub>2</sub>, а в Афари — меньше, чем в глине Мензи. Кроме того, кристобалит не обнаружен в образце LF, в котором в качестве связующего использовали глину Фосу. Кристобалит является побочным продуктом образования муллита при высокой температуре синтеза согласно реакции

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2.$$
(1)

По химическому составу (см. таблицу) видно, что глина Фосу содержит наименьшее количество Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это сдерживает образование муллита и мешает образованию кристобалита. В глине Фосу наблюдается также самое низкое содержание примесных оксидов (4,5 %), которые действуют как флюсы и способствуют муллитилизации. Образующийся в ходе реакции (1) свободный кремнезем может вступать в реакцию с избытком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием муллитовых фаз. В глине Афари содержится больше Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поэтому образуется больше муллитовых фаз (например, в образце LA). Это сдерживает концентрацию кристобалитовых фаз.

На рис. 5 показано влияние типа связующего на линейную усадку во время обжига и на кажущуюся плотность обожженных изделий. Самое большое уплотнение наблюдается при добавке глинистого связующего Мфензи (8,13 %), затем идут глинистые связующие Афари (8,1 %) и Фосу



**Рис. 4.** Рентгенограммы обожженных изделий: М — муллит, С — кристобалит, Q — кварц; S — диоксид кремния

(5,61 %). Самая низкая усадка наблюдается у образца LF. Это, с одной стороны, объясняется относительно низкой пластичностью глины Фосу (20,55) по сравнению с глинами Афари и Мфензи. С другой стороны, в глине Фосу содержится самое низкое количество примесных оксидов, что способствует уплотнению, так как в этом случае снижается температура, при которой образуется муллит. В образцах LA и LM наблюдается высокая степень уплотнения вследствие большого содержания флюсов. Благодаря им образуются муллитовая и кристобалитовая фазы, которые усиливают витрификацию (превращение в стекло) и удаляют поры в результате сжатия объема.

Образец LM продемонстрировал самый большой показатель кажущейся плотности (1,64 г/см<sup>3</sup>). За ним следуют образцы LA (1,63 г/см<sup>3</sup>) и LF (1,61 г/см<sup>3</sup>). Это объясняется разницей уплотнения, вызванной уменьшением пористости в результате фазовых трансформаций все большего количества огнеупорных фаз. Кроме того, образцы LA и LM имеют больше муллитовых фаз, чем образец LF. Муллит (3,17 г/см<sup>3</sup>) обладает большей плотностью, чем кварц (2,65 г/см<sup>3</sup>), т. е. чем выше концентрация муллитовых фаз, тем плотнее материал [12].

Показатель открытой пористости (рис. 6) оказался самым большим для образца LF (2,8 %). За ним следует образец LM (2,6 %) и затем — LA (2,5 %). Относительно высокий показатель открытой пористости, обнаруженный у образца LF,



Рис. 5. Влияние типа связующего на линейную усадку ()) при обжиге и кажущуюся плотность () обожженных изделий





42

объясняется уменьшением степени уплотнения и, следовательно, относительно большим количеством пор в образцах, что подтверждается высоким показателем гидратации (7,9 %). Образцы LA и LM продемонстрировали сильное уплотнение в результате образования муллита, что привело к образованию стекловидного SiO<sub>2</sub>, который заполнил поры, т. е. показатель гидратации снизился в этих образцах по мере увеличения усадки и уменьшения пористости.

На рис. 7 показано влияние типа связующего на пределы прочности при сжатии и изгибе обожженных изделий. Показатель предела прочности при сжатии значительно выше в образце LM (16,14 МПа), чем в образцах LA (12,11 МПа) и LF (8,14 МПа). Пористость образца LA велика. Поры являются точками концентрации напряжений, в которых образуются трещины. В результате снижается прочность изделий при комнатной температуре, когда объемная доля пористости увеличивается. На рис. 7 представлен предел прочности при изгибе образцов до циклического теплового воздействия. По результатам видно, что у образца LF самый высокий предел прочности при изгибе (4,4 МПа). Затем следуют образцы LA (4,21 МПа) и LM (3,55 МПа).

На рис. 8 представлен график остаточной прочности (предела прочности при изгибе) в зависимости от числа циклов быстрого охлаждения исследованных образцов. По мере увеличения числа циклов охлаждения предел прочности при изгибе обожженных изделий уменьшается. Образцы LA и LF потеряли более 50 % величины этого показателя уже после первого погружения, образец LM только 15 %. Но после второго погружения в воду он потерял уже около 75 % своей прочности. Образец LF, который изначально обладал самым большим средним пределом прочности при изгибе после циклического термического воздействия, имел самую низкую остаточную прочность. Он потерял около 95 % своей исходной прочности после четвертого погружения в воду. Образец LM, который обладал изначально самым низким показателем предела прочности при изгибе, после циклического термического воздействия имел самую



Рис. 7. Влияние типа связующего на пределы прочности при сжатии () и изгибе (□) обожженных изделий



Рис. 8. Влияние типа связующего на остаточную прочность после нескольких циклов погружения в воду

высокую остаточную прочность. После четвертого погружения образец LM сохранил примерно 21 % исходной прочности. Причина высокой термостойкости образца LM заключается в содержании большего количества огнеупорных муллитовых фаз по сравнению с другими составами. С одной стороны, муллит известен тем, что обладает очень низким показателем теплового расширения примерно до 1000 °С. С другой стороны, муллит обладает игольчатой структурой, способной остановить распространение трещин, что увеличивает термостойкость огнеупоров на основе муллита. Сообщается, что огнеупоры с низким пределом прочности при изгибе обладают высокой термостойкостью благодаря низкой устойчивости к распространению трещин [13]. Термостойкость образца LF оказалась низкой из-за большого содержания кварца в обожженных изделиях и вследствие относительно низкого содержания флюсов, предотвращающих образование твердого раствора. Образование твердого раствора способствует связыванию частиц во время обжига, что, в свою очередь, улучшает термостойкость. Однако слишком большое количество стекловидной фазы нежелательно, так как она хрупка и более чувствительна к термоудару.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физические и механические свойства огнеупоров на основе литомаржиковой глины зависят от химического состава связующего. Результаты исследования показали, что глина Фосу, которая содержит слишком много кварца, не подходит для использования в качестве связующего, так как обладает слишком высокой гидратационной способностью, слишком низким пределом прочности при сжатии и низкой термостойкостью. Глина Афари содержит относительно мало диоксида кремния и много флюсующих материалов, поэтому обладает низкой гидратационной способностью, повышенным пределом прочности при сжатии, но низкой термостойкостью. В глине Мфензи хорошее сочетание свойств: низкая гидратационная способность, высокий предел прочности при сжатии и повышенная термостойкость. Линейная усадка этой глины после обжига составила 8,13 %, следовательно, ее можно использовать в качестве огнеупорного материала.

#### Библиографический список

1. *Momade, F. W. Y.* Geochemical and mineralogical characteristics of lithomargic clay types from Awaso bauxite deposit, Ghana: implications for possible industrial utilization / *F. W. Y. Momade, S. K. Y. Gawu //* J. Sci. and Techn. — 2009. — Vol. 29,  $\mathbb{N}$  2. — P. 386–392.

2. *Andrews, A.* Development of fireclay aluminosilicate refractory from lithomargic clay deposits / *A. Andrews, J. Adam, S. K. Y. Gawu //* Ceramic International. — 2012. — Vol. 39. — P. 779–783.

3. *Andrews, A.* Synthesis optimization of fireclay refractories from lithomargic clay / *A. Andrews, J. Adam, S. K. Y. Gawu, P. A. Olubambi //* Ceramic Forum International. — 2013. — Vol. 90. — P. E1–E3.

4. *Walker, R. D.* Modern iron making methods / *R. D. Walker.* — London : Institute of Metals, 1986.

5. *Stam, G.* Thermo-mechanical modelling of mini pan with two brick types / *G. Stam.* — The Netherlands : Corus research and development, 1999.

6. *Swain, M. V.* Quasi-brittle behavior of ceramics and its relevance for thermal shock / *M. V. Swain* // Engineering Fracture Mechanics. — 1991. — Vol. 40, № 4/5. — P. 871–877.

7. *Muroh, Y.* The criterion of crack growth under thermal shock in sialon, in fracture mechanics of ceramics / *Y*.

Muroh, S. Arakawa ; eds. R. C. Bradt, D. P. H. Hasselman, D. Munz [et al.]. — New York : Plenum Press, 1996. — 495 p.

8. Anderson, T. Thermal cycling of indented ceramic materials / T. Anderson, D. J. Rowcliffe // J. of Europ. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 18. — P. 2065–2071.

9. **Bao, Y. W.** Thermal Shock Behaviour of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> from between 200 °C and 1300 °C / *Y. W. Bao, X. H. Wang, H. B. Zhang, Y. C. Zhou* // J. of Europ. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 25. — P. 3367–3374.

10. *Monteiro, S. N.* The role of particle shape on the sintering of clay based ceramics / *S. N. Monteiro, C. M. F. Viera //* Materials Science Forum. — 2010. — Vol. 660–661. — P. 88–93.

11. **Bain**, **J**. **A**. A plasticity chart as an aid to the identification and assessment of industrial clays / J. A. Bain // Clay Minerals. — 1971. — Vol. 9. — P. 1–17.

12. *Shackelford, J. F.* Ceramics and glass materials / *J. F. Shackelford, R. H. Doremus.* — New York : Springer, 2008.

13. *Ntakaburimvo, N.* Influence of the firing temperature and mineralogy on the thermo-mechanical behavior of aluminosilicate refractory castables / *N. Ntakaburimvo, C. Allaire, J. Sebbani* // Canadian institute of mining (CIM) proceedings. — 2002 (Canada). ■

Получено 27.11.13 © Э. Эндрюс, С. К. Й. Гаву, М. Аппия, А. Индоме, А. Фудзи, Дж. Абака, 2014 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)

## Д. т. н. Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова 🖂

ГНЦ РФ ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

#### УДК 666.968.9

# ВЛИЯНИЕ ПЛОЩАДИ СКЛЕЙКИ НА ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ СДВИГЕ

Представлен анализ прочности образцов системы металл – герметик – керамика при сдвиге с различной площадью клеевого соединения.

Ключевые слова: прочность при сдвиге, площадь соединения, герметик.

## введение

Для паспортизации изделий, представляющих собой сборку керамической оболочки с металлическим шпангоутом посредством кремнийорганического герметика типа Виксинт У-2-28НТ, проводят испытания склеек керамических призм с металлическими пластинами\*, при этом площади

> ⊠ E. B. Миронова E-mail: mironova kv@mail.ru

клеевых соединений в изделиях и контрольных образцах значительно различаются.

Если условно принять, что площадь клеевого соединения в изделии равна площади боковой поверхности цилиндра, а площадь клеевого соединения образца — это площадь прямоугольника с

<sup>\*</sup> Суздальцев, Е. И. Влияние толщины клеевого шва и шероховатости металлической подложки на прочностные свойства клеевого соединения металл – керамика / Е. И. Суздальцев, Е. В. Миронова, П. Ю. Якушкин [и др.]. — М. : ООО «Наука и технологии» // Все материалы : энциклопедический справочник. — 2013. — № 8. — С. 50–58.