

*Д-р техн. наук Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, И. Н. Рожко, В. В. Макаренко, А. И. Егурнов<sup>1</sup>, А. В. Вовк, И. П. Товстокорая (НТУ «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина, <sup>1</sup>ООО «АНА-ТЕМС», г. Запорожье, Украина)*

## **Износоустойчивые материалы на основе корундовых и карборундовых наполнителей для футеровки установок для транспортировки сухих угольных смесей**

### **Введение**

Износоустойчивые материалы для изготовления внутренней футеровки циклонов для транспортировки твердых сухих смесей угольных продуктов и бункеров для их хранения должны обладать высокой твердостью, сопротивлением износу истиранием и коррозионной устойчивостью к газовым средам.

Футеровка циклонов должна противостоять ударному воздействию угля и высокому абразивному износу, так как процессы подачи сырьевых материалов очень часто сопровождаются комбинацией ударного воздействия, абразивного износа и даже налипанием или примерзанием сырья. Такое сочетание условий службы футеровки циклонов усложняет процесс подбора нужного материала стенок циклонов и бункеров для обеспечения длительного срока службы и бесперебойной работы этого оборудования.

Для защиты рабочей металлической поверхности от износа и коррозии применяется футеровка каменным литьем, ситаллами, керамикой, резиновыми и полимерными композициями. Это позволяет увеличить долговечность гидроциклонов, уменьшить их металлоемкость.

Из современных конструкционных материалов для удовлетворения таких требований наиболее подходящей является техническая керамика [1—4]. Она обладает высокой стойкостью к абразивному износу и ударному воздействию, низким коэффициентом поверхностного трения.

Износоустойчивые керамические материалы могут быть изготовлены из стеатита, кордиерита, корунда, карборунда, некоторых других минералов и наноразмерных порошков [4—11]. Футеровка керамикой осуществляется в виде плиточных изделий.

В настоящее время чаще используют футеровку из монолитного поликристаллического карбида кремния, полученного силицированием, но опробуют и другие виды материалов, например, шлаковое литье из отходов производства силикомарганца [12] или, например, корундовые плиты и доски (производства Китая), которые содержат  $\geq 92\%$   $Al_2O_3$ , плотность материала составляет  $\geq 3,6$  г/см<sup>3</sup> и прочность при сжатии 220 МПа, твердость 9 (по Моосу) [13].

Уровень абразивного воздействия на керамический материал может существенно возрасти на перегибах футеровки, на участках колен. Здесь должны применяться материалы, которые имеют более высокую твердость, чем транспортируемые материалы, при этом материалы футеровки должны иметь однородную структуру и одинаковые характеристики износостойкости по толщине материала. Крепят техническую керамику непосредственно к металлическим стенкам циклонов и бункеров эпоксидной замазкой и цементным раствором, в настоящее время устанавливают металлические листы, предварительно футерованные плитками из технической керамики, толщина которых находится в пределах 25—40 мм [14].

Учитывая то, что площади футеровок большие и иногда имеют сложную конструкцию, рассматривается вопрос о возможности изготовления большемерных пластин, труб или колец из масс на основе порошков тугоплавких наполнителей и самотвердеющих золь-гель связующих. В качестве наполнителей предложено использовать электрокорунд или порошок SiC, широко известные своей абразивоустойчивостью.

Параметры технологического процесса изготовления материалов на золь-гель связующих композициях определяются свойствами масс, их упаковочной способностью, процессами твердения и схватывания.

Установлено, что структурообразование в самотвердеющих корундовых массах определяется процессами твердения в золь-гель композициях. Процесс твердения этих масс сопровождается удалением воды и газообразных продуктов из объема отливок. Количество связующего и скорость твердения масс оказывает влияние на структуру отливок и пленок, определяет распределение пор в структуре, фазовый состав материала [15; 16].

Одной из особенностей золь-гель композиций [17] в технологии самотвердеющих масс, что особенно важно при изготовлении тонкостенных изделий и самотвердеющих изделий сложной конфигурации, является повышение прочности отливок после их за-

твердевания в сравнении с массами на обычных связующих типа лигносульфонатов или карбоксилметилцеллюлозы. В качестве наполнителя масс для изготовления абразивоустойчивых изделий сложной конфигурации можно использовать абразивные порошки  $Al_2O_3$  и SiC вместе или раздельно, в данной работе представлены результаты исследований с использованием разных технологий для электрокорунда и карбида кремния. В каждом случае технологии имели свои особенности как по применению связующих золь-гель композиций, так и по режимам термообработки изделий.

Для изготовления изделий разной формы на самотвердеющих золь-гель связующих, в том числе с борсодержащей добавкой, опробовано [17—22] несколько видов корундового наполнителя (электроплавленый, спеченный корунд, бой огнеупорных изделий, глинозем), карбид кремния черный разных фракций, а также модифицированные алкоксидом кремния электрокорунд и зеленый SiC.

Массы на основе электроплавленого корундового наполнителя и золь-гель связующих, как известно [19], твердеют медленнее, чем из спеченного наполнителя. Применение связующих тетраэтоксисилана или этилсиликата с малым количеством воды для гидролиза и уменьшение количества катализатора гидролиза повышает текучесть и живучесть самотвердеющих корундовых масс. Для повышения живучести масс и их текучести можно использовать также введение различных добавок в гидролизаты, которые могут встраиваться в структуру полисилоксановых связей при поликонденсации продуктов гидролиза, препятствуя их быстрому сшиванию. Для регулирования сроков твердения масс рекомендуется использование в составе шихт порошков наполнителей, модифицированных алкоксидом кремния. Их применение способствует упрочнению матрицы из тонкомолотого модифицированного тетраэтоксисиланом наполнителя, армированного наночастицами  $\beta$ -SiC.

Технология с использованием золь-гель связующих позволяет изготавливать трубы разного диаметра (вплоть до 50—65 см), плоские плиты и г-образные изделия, полусферы и другие виды изделий нужной конфигурации.

Применение разработок, использующих современные технологии, в том числе золь-гель процесс и механохимию, позволяет изменять физико-механические свойства материалов, повышать температуру термодеструкции этих связей, усиливать взаимодействие между компонентами связующего и поверхностью зерен абразивного наполнителя.

Большой интерес представляют SiC материалы для футеровки циклонов. Важно снизить температуру спекания масс на основе карборунда и золь-гель связующих, разработать энергосберегающую технологию изготовления карборундовых пластин.

Учитывая возможность снижения температуры спекания тугоплавких наполнителей при использовании золь-гель композиций, особенно с добавкой борсодержащего вещества, поставлена задача получить при температурах обжига до 1450 °С образцы материалов на основе оксида алюминия и карбида кремния с пористостью не более 22 %.

Цель работы — изготовление с помощью использования золь-гель связующих тонкостенной технической керамики на основе порошков наполнителей  $Al_2O_3$  и SiC и добавок при температуре обжига не выше 1450 °С.

### Экспериментальная часть

Для изготовления образцов корундовой керамики использовали электрокорунд марок 24А и 10А. Модифицировали наполнитель (электрокорунд 10А) добавкой алкоксида кремния путем измельчения в шаровой мельнице. Золь-гель связующие изготавливали гидролизом ЭТС-32 (ТУ 608-895-78) и ЭТС-40 (ГОСТ 25371—84) дистиллированной водой (ГОСТ 6709—72) с катализатором гидролиза HCl (ГОСТ 857—95). В качестве алкоксида кремния использовали тетраэтоксисилан (ОСЧ ТУ 6-09-5230-85). В состав комбинированного золь-гель связующего вводили борную кислоту (раствор в спирте этиловом).  $H_3BO_3$  — ГОСТ 18704—78, в качестве пластификатора использовали лигносульфонат технический (ТУ 13-0281030-029-94). Из электрокорунда изготавливали бруски прессованием при удельном давлении 75 МПа.

Карборундовую керамику изготавливали из  $\alpha$ -SiC (ГОСТ 3647—80) разных фракций (F30, F400 и F800) с добавкой модифицированного тетраэтоксисиланом (ТЭОС) порошка зеленого SiC (ГОСТ 3647—80).

Для изготовления прессованных образцов из SiC использовали зернистый черный SiC наполнитель следующего фракционного состава, мас. %: F30 — 30, F400 — 60, F800 — 10. В качестве добавки сверх 100 % этого наполнителя в шихты вводили тонкомолотый модифицированный тетраэтоксисиланом порошок электрокорунда и/или карборунда зеленого менее 1 мкм в количестве 10 %.

Шихты для получения прессованных образцов изготавливали следующим образом. Карбид кремния более крупных

фракций покрывали раствором лигносульфоната (ЛСТ), перемешивали, добавляли порошок зеленого SiC и электрокорунда, модифицированных 1 % ТЭОС, перемешивали, добавляли ЭТС-40 с добавкой  $V_2O_5$ , тщательно перемешивали наполнитель с компонентами связующего до образования однородной смеси. Общее время перемешивания составляло 10 мин. Обжигали образцы по режиму, указанному на рис. 1.

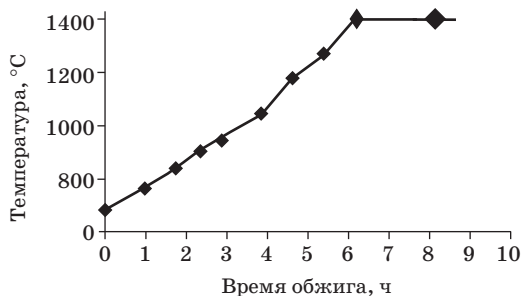


Рис. 1. Режим обжига образцов

В статье приводятся результаты исследования свойств прессованных образцов из SiC. Прессование образцов размером  $30 \times 30 \times 30$  мм осуществляли на прессе П-50 при удельном давлении прессования 30 МПа. Для сравнения изготавливали вибропрессованные образцы. Обжигали образцы в печи с карбидкремниевыми нагревателями. Максимальная температура обжига составляла 1400 °C. Корундовые образцы обжигали и при более высоких температурах.

Дифрактограммы «*in situ*» получали на ДРОН-2 с высокотемпературной приставкой ГПВТ-1500 при нагревании до 1300 °C. Фазовый анализ материалов определяли на ДРОН-3 (излучение  $Fe K\alpha$ , высокое напряжение 35 кВ, анодный ток 20 мА).

## Результаты и их обсуждение

Основные технологические параметры смесей электрокорунда на самотвердеющих золь-гель связующих для изготовления изделий определяют литейные свойства текучих масс, состоящих из зерен наполнителя определенного размера, равномерно распределенного в дисперсионной среде [15]. В исследуемых массах дисперсионная среда может состоять из зольных составов гидролизатов этилсиликата, дисперсную фазу представляют частицы модифицированного алкоксидом кремния электрокорунда размером менее 1 мкм вместе с мелкодисперсными зёрнами  $Al_2O_3$  наполнителя.

Введение до 1 % борсодержащей добавки в золь-гель связующее способствует спеканию и интенсификации муллитобразования

в корундовой матрице, что увеличивает физико-механические характеристики материала после обжига: предел прочности при сжатии составляет 200—240 МПа. Самоармированные муллитом корундовые изделия проявляют повышенную износостойкость [21; 22].

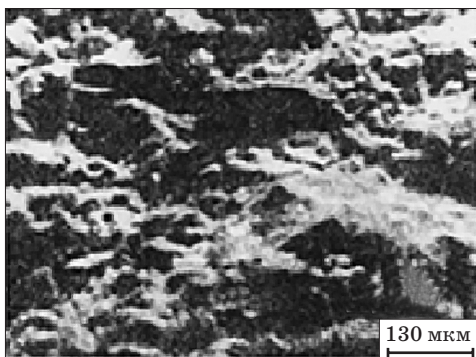


Рис 2. Структура затвердевшей смеси модифицированного электрокорунда и золь-гель связующего (масштаб 20 мм — 130 мкм)

Материал для тонкостенных изделий из модифицированного корундового наполнителя и золь-гель связующего имеет плотную структуру после затвердевания (рис. 2) и высокие прочностные характеристики уже после спекания при температуре 1450 °С. Так как с повышением содержания алкоксида крем-

ния для модифицирования электрокорунда наблюдается увеличение количества механохимически синтезированных наночастиц  $\beta$ -SiC, спекание масс замедляется [21], что вызывает рост пористости материала после обжига. Поэтому рекомендуется использовать добавку электрокорунда, модифицированного не более 1,0 % тетраэтоксисилана.

После спекания корундовый материал с 2,5 % аморфного ультрадисперсного  $\text{SiO}_2$  из золь-гель композиции имеет открытую пористость менее 5 % после обжига при температуре 1580 °С, не более 12 % после обжига при 1450 °С. Материал представляет собой корундовую матрицу из плотно спеченных зерен  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером 2—3 мкм, армированную кристаллами и усами муллита, длина которых достигает нескольких микрон. Армирование керамической матрицы увеличивает абразивоустойчивость материала такой футеровки, а создание фрагментарной структуры увеличивает его износостойчивость при ударных нагрузках. Начало синтеза муллита отмечено при очень низких температурах: с 1000 °С. Именно благодаря аморфизации поверхностного слоя зерен модифицированного электрокорунда из-за образования  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при измельчении с алкоксидом кремния и его взаимодействию с аморфным кремнеземом золь-гель связующего наблюдается значительная интенсификация синтеза муллита при обжиге изделий из этих смесей (рис. 3).

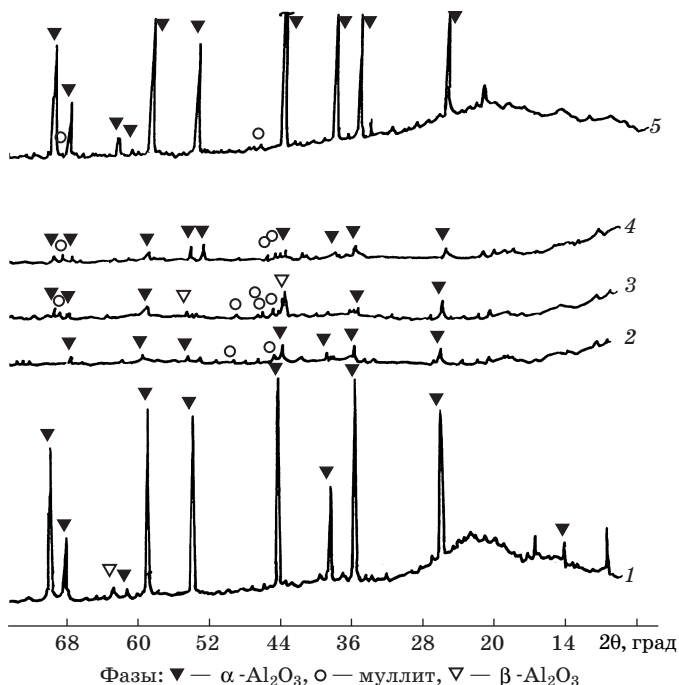


Рис. 3. Дифрактограммы «in situ» смеси электрокорунда и этилсиликатной связки при термообработке при температуре, °С:  
1 — 900, 2 — 1000, 3 — 1100, 4 — 1200, 5 — 1300

Учитывая опыт применения комбинированного золь-гель связующего на основе этилсиликата и добавки  $V_2O_5$  для интенсификации спекания корундовых масс, комбинированное связующее (табл. 1) было опробовано и при получении материала на основе карбида кремния при введении  $V_2O_5$  в меньших количествах (табл. 1).

Обожженные прессованные карборундовые образцы имели после обжига открытую пористость 20—22 %.

Петрографические исследования прессованных образцов на основе  $\alpha$ -SiC показали, что их структура неравномернoзернистая (рис. 4). Выделяются более крупные зерна  $\alpha$ -SiC (обломки монокристаллов) изометрической неправильной, удлиненной формы размером 0,4—1,4 мм, максимум  $2,7 \times 0,8$  мм, и более мелкозернистая основная масса.

Таблица 1  
Уровни варьирования компонентов связующего

Компоненты связующего		Min	Max
$X_1$	ЛСТ	4,5	6,0
$X_2$	ЕТС-40	0,3	1,0
$X_3$	$H_3BO_3$	0,1	0,5

Зерна иногда имеют включения кремния (Si) удлинённой, овальной, неправильной формы размером до  $0,7 \times 0,15$  мм (преобладает размер  $0,04—0,14$  мм). Кремний наблюдается и в более мелкозернистой основной массе в виде круглых, овальных зерен размером  $\leq 7$  мкм, максимум 20 мкм. Основная масса образца состоит из угловатых обломков  $\alpha$ -SiC изометричной, неправильной формы размером  $10—30$  мкм, максимум 80 мкм ( $0,08$  мм). Обломки  $\alpha$ -SiC соединяются пленками стеклофазы. В последней наблюдается кристаллизация мелких ( $4—6$  мкм) иголочек муллита. Встречаются одиночные кристаллы корунда призматической, изометричной формы размером  $4—12$  мкм, максимум 20 мкм.

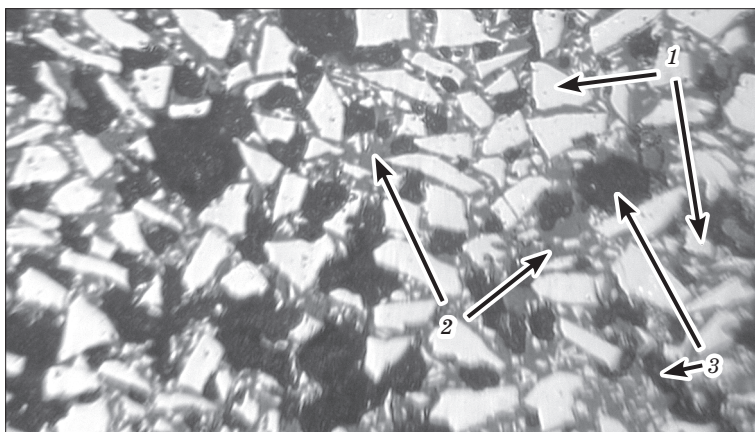


Рис. 4. Микроструктура вибротрамбованного SiC материала на комбинированном связующем ( $\times 140$ )

1 —  $\alpha$ -SiC (белые зерна); 2 — связующая масса (стеклофаза с кристаллами муллита между наполнителем); 3 — поры, трещины (темные)

Контакты больших зерен  $\alpha$ -SiC с основной массой плотные, иногда по трещине. Поры округлой, изометрической, неправильной формы размером  $10—40$  мкм, максимум 90 мкм, иногда поры объединяются в трещины. Ширина трещин на контакте и в связующей массе —  $7—30$  мкм, максимум 40 мкм. Наблюдаются редкие круглые поры размером  $0,2—0,75$  мм, максимум 1,35 мм. Образцы прессованные отличаются большим размером зерен  $\alpha$ -SiC основной матрицы, меньшим количеством стеклофазы и меньшим размером пор, чем в структуре вибротрамбованных образцов, пористость которых была  $18—19\%$ . Фазовый состав образцов представлен в табл. 2.



Фазовый состав синтезированного материала

Образец	$\alpha$ -SiC	Si	C	Корунд	Стеклофаза с кристаллами муллита
I—VI	75—85	Следы <1	Следы	Следы	15—25

Рентгенофазовый анализ исследованных образцов показал, что спекание их обеспечивается за счет аморфизации массы на основе  $\alpha$ -SiC и указанного комбинированного золь-гель связующего с добавкой модифицированного электрокорунда (в области 26—34 град. наблюдается гало, свидетельствующее о наличии аморфного кремнезема); SiO<sub>2</sub> в результате обжига превращается в  $\beta$ -кристобалит и в кварц (следы). Наличие ультрадисперсных частиц  $\beta$ -SiC увеличивает физико-механические свойства связующей массы между более крупными зёрнами  $\alpha$ -SiC.

### Выводы

Таким образом, используя порошки тугоплавких наполнителей корунда или карборунда и золь-гель связующее с добавкой В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, можно получать материалы (при обжиге прессованных изделий при температуре 1400 °С), которые требуются для футеровки внутренней поверхности циклонов для транспортировки сухих смесей. Открытая пористость материалов из SiC на золь-гель связующем с добавкой модифицированного электрокорунда и/или зеленого SiC после обжига при температуре 1400—1450 °С находится в пределах 19—22 % и менее 12 % при изготовлении на основе этого связующего и модифицированного электрокорунда.

### Библиографический список

1. Балкевич В. А. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов / В. А. Балкевич. — М. : Стройиздат, 1984. — 356 с.
2. Шевченко В. Г. Техническая керамика / В. Г. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1993. — 187 с.
3. Оксидная керамика. Спекание и ползучесть: учеб. пособие для вузов / Бакунов В. С., Беляков А. В., Лукин Е. С., Шаяхметов У. Ш. ; под ред. В. С. Бакунова. — М. : РХТУ, 2007. — 584 с.
4. Бакунов В. С. Создание прочных и трещиностойких структур в керамике / В. С. Бакунов, В. В. Беляков // Стекло и керамика. — 1998. — № 1. — С. 12—17.
5. Красулин Ю. Л. Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю. Л. Красулин, С. М. Баринов, В. С. Иванов. — Л. : Наука, 1985. — 148 с.

6. *Стрелов К. К.* Технический контроль производства огнеупоров / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1970. — 280 с.

7. О спекании высокодисперсных порошков / А. В. Беляков, Н. А. Попова, Е. С. Лукин [и др.] // Труды МХТУ им. Д. И. Менделеева. — М. : МХТУ, 1988. — Вып. 153. — С. 104—110.

8. *Макаров Н. А.* Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания / Н. А. Макаров, Е. С. Лукин // Огнеупоры и техн. керамика. — 1999. — № 9. — С. 32—38.

9. *Федорова Е. Н.* Получение и свойства керамики на основе наноразмерных порошков оксида алюминия / Е. Н. Федорова. — Красноярск : КГТУ, 2001. — 144 с.

10. *Зеленкова Е. Г.* Керамика на основе оксида алюминия с бимодульным распределением частиц по размерам: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Е. Г. Зеленкова. — Красноярск: КГТУ, 2003. — 159 с.

11. *Рубе А.* Корундовая керамика, модифицированная ультрадисперсным оксидом алюминия / А. Рубе. — Красноярск : КГТУ, 2010. — 41 с.

12. *Безмен Н. П.* Износостойкая футеровка гидроциклонов большого диаметра из отходов производства силикомарганца / Н. П. Безмен // Збагачення корисних копалин. — 2008. — Вып. 32 (73). — С. 17—21.

13. Qingdao Laurel Enterprise Co., Ltd. Доска/пробка износостойчивого корунда тугоплавкая керамическая для строительных материалов [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://russian.insulationrefractory.com/sale-1040794-wear-resistant-corundum-refractory-ceramic-board-tube-for-building-materials.html>.

14. Тяжеловесные средние циклоны KREBS [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.flsmidth.com/ru-RU/Industries/Categories/Products/Classification/Hydrocyclones>.

15. *Семченко Г. Д.* Особенности технологии получения термостойких литых корундовых материалов на этилсиликатной связке / Г. Д. Семченко, В. Т. Загоскин // Огнеупоры. — 1982. — № 2. — С. 35—39.

16. *Гуренко Л. П.* Определение состава самотвердеющих масс системы электрокорунд — аморфный кремнезем для их эффективного уплотнения / Л. П. Гуренко, М. С. Гуренко, В. А. Кушнarenко // Теория и практика процессов измельчения, разделения и смешения: VI междунар. конф., г. Одесса, 1998 : тр. — Одесса : ОГМА, 1998. — С. 98—103.

17. *Семченко Г. Д.* Золь-гель композиции полифункционального назначения / [Семченко Г. Д., Борисенко О. Н., Шутеева И. Ю. и др.]. — Х. : Радуга, 2011. — 240 с.

18. *Семченко Г. Д.* Современные процессы в технологии конструкционной керамики / Г. Д. Семченко. — Х. : Гелиос, 2011. — 276 с.

19. *Семченко Г. Д.* Огнеупорная керамика на этилсиликатных связках / Г. Д. Семченко, В. Т. Загоскин, Г. П. Телегин. // Огнеупоры. — 1981. — № 8. — С. 44—47.

20. *Гуренко Л. П.* Корундовые изделия сложной конфигурации на этилсиликатных связках / Л. П. Гуренко, Д. А. Алексеенко // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов. — М. : ВИМИ, 1990. — С. 117.

21. *Семченко Г. Д.* Корундовые покрытия для высокотемпературной защиты графита от окисления / Г. Д. Семченко, И. Ю. Шутеева, О. Н. Борисенко. — Х. : Радуга, 2011. — 204 с.

22. *Тищенко С. В.* Исследование и применение борсодержащих связующих в производстве специальных огнеупоров / С. В. Тищенко, С. М. Логвинков, В. В. Макаренко // Исследование и применение вяжущих для изготовления огнеупоров : науч.-техн. совец. : тез. докл. — Свердловск : Металлургия, 1990. — С. 55—56.

*Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.*