

*Канд. техн. наук В. В. Мартыненко,  
д-р техн. наук В. В. Примаченко,  
канд. техн. наук П. П. Криворучко,  
канд. техн. наук Ю. Е. Мишнева, канд. техн. наук К. И. Кущенко,  
Ю. А. Крахмаль, Е. И. Синюкова, Э. Л. Карякина  
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,  
г. Харьков, Украина)*

## **Влияние вида глинозема на свойства шликеров и образцов обособленной корундовой керамики**

### **Введение**

В ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» разработана и внедрена технология изготовления высокоогнеупорных обособленных изделий из корундовой керамики с применением различных методов формования, среди которых значительное место занимает шликерное литье в гипсовые формы [1—7]. Изделия характеризуются содержанием  $Al_2O_3$  не менее 99,5 %,  $MgO$  не более 0,25 %,  $Fe_2O_3$  не более 0,05 %, открытой пористостью не более 0,8 %. Технологический процесс изготовления корундовых керамических изделий предусматривает использование специально подготовленного глинозема, формование изделий и последующий обжиг при температуре 1750 либо 1680 °С.

В последние годы для производства корундовой керамики разрабатываются специальные виды ультрадисперсных глиноземов. Зарубежные производители глиноземсодержащих сырьевых материалов предлагают широкий ассортимент готовых к применению глиноземов, которые отличаются температурой кальцинации, содержанием  $\alpha-Al_2O_3$  и примесей, наличием или отсутствием минерализаторов, степенью дисперсности, гранулометрическим составом, удельной поверхностью и др. [8—11].

Поэтому проведение исследований возможности использования альтернативных сырьевых материалов, не требующих предварительной подготовки, с целью упрощения технологического процесса изготовления изделий из корундовой керамики, дальнейшего снижения температуры их обжига и, тем самым, снижения себестоимости готовой продукции представляет научный и практический интерес.

## Экспериментальная часть

Для проведения исследований в качестве сырьевых материалов использовали глиноземы марок MARTOXID MR70 и MARTOXID MR52 компании «MARTINSWERK GmbH» корпорации «ALBEMARLE», Германия [12]. Удельная поверхность глинозема марки MARTOXID MR70 составляет 6—10 м<sup>2</sup>/г, насыпной вес — 900 кг/м<sup>3</sup>; удельная поверхность глинозема марки MARTOXID MR52 — 6—9 м<sup>2</sup>/г, насыпной вес — 1100 кг/м<sup>3</sup>.

Химический состав глиноземов, образцов и изделий определяли спектральным методом по ГОСТ 23201.0—78 и ГОСТ 23201.2—78. Фазовый состав и структуру сырьевых материалов исследовали петрографическим с применением микроскопа МИН-8 и электронномикроскопическим с использованием электронного микроскопа просвечивающего типа ЭМВ-100 А методами анализа.

Для проведения исследований готовили шликеры плотностью 2,1; 2,3 и 2,5 г/см<sup>3</sup> (влажность шликера составляла 30, 25 и 20 % соответственно).

Для определения времени истечения (текучести) и относительной вязкости [13; 14] шликеров использовали вискозиметр Энглера. Заданную порцию шликера (200 мл) помещали в сосуд вискозиметра и выдерживали в спокойном состоянии 1 мин. С помощью секундомера измеряли время истечения 100 мл шликера из сосуда вискозиметра через выпускное отверстие. Относительную вязкость шликера, выраженную в градусах Энглера (°Е), определяли как отношение времени истечения шликера ко времени истечения такого же объема воды при одинаковых условиях.

Скорость набора черепка [13] определяли методом тигельков, для которого использовали гипсовые формы тиглей в виде усеченного конуса. В высушенную форму доверху наливали шликер и оставляли спокойно стоять. Продолжительность набора черепка составляла 3, 5, 7 и 10 мин. По прошествии указанного времени излишек шликера выливали. После этого тигельки взвешивали и рассчитывали скорость набора черепка  $C_n$  (г/(см<sup>2</sup>·мин)) по формуле:

$$C_n = \frac{g}{F \cdot \tau},$$

где  $g$  — масса черепка, набранного на стенки гипсовой формы, г;  $F$  — площадь поверхности гипса, соприкасающейся со шликером, см<sup>2</sup>;  $\tau$  — время набора черепка, мин.

Массу набранного черепка на стенки гипсовой формы определяли по формуле:

$$g = \frac{(P - P_0)(100 - W_{\text{шл}})}{100},$$

где  $P$  — масса формы с набранным черепком, г;  $P_0$  — масса высушенной формы, г;  $W_{\text{шл}}$  — относительная влажность шликера, %.

Площадь поверхности соприкосновения гипса со шликером,  $F$ , определяли по формуле:

$$F = \frac{\pi(d + d_1)L}{2} + \frac{\pi d_1^2}{4},$$

где  $d$  — внутренний диаметр дна формы тигля, см;  $d_1$  — внутренний диаметр верхнего основания, см;  $L$  — длина образующей внутренней части формы тигля, см.

Набор массы черепка на стенки гипсовой формы (г/см<sup>2</sup>) определяли как отношение  $\frac{g}{F}$ , где  $g$  — масса набранного черепка на стенки гипсовой формы,  $F$  — площадь поверхности гипса, соприкасающейся со шликером.

Изготовление образцов осуществляли методом шликерного литья в гипсовые формы сливным и наливным способами. Отливки подсушивали при комнатной температуре и определяли кажущуюся плотность сырца путем замера и взвешивания образцов, предел прочности при сжатии сырца определяли в соответствии с ГОСТ 4071.1—94. Затем образцы обжигали в камерной печи периодического действия опытного производства ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» при температуре 1580 °С с выдержкой при конечной температуре 8 ч и определяли открытую пористость, кажущуюся плотность в соответствии с ГОСТ 2409—95, линейную усадку — в соответствии с ГОСТ 5402.2—2000 (ИСО 2477-87).

## Результаты и их обсуждение

Результаты исследования химического состава глиноземов марок MARTOXID MR70 и MARTOXID MR52 представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что исследуемые глиноземы двух марок характеризуются высоким содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и низким содержанием примесных оксидов.

По данным петрографического анализа<sup>1</sup> глиноземов марок MARTOXID MR70 и MARTOXID MR52 пробы этих материалов мелкодисперсные с преобладающим размером частиц ≤ 4 мкм. Глинозем марки MARTOXID MR70 состоит из бесцветных сла-

<sup>1</sup> Выполнен инженером I категории Тишиной Т.Г.

Таблица 1

## Химический состав глиноземов марок MARTOXID MR52 и MARTOXID MR70

Наименование материала	Массовая доля, %					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	Δm <sub>прк</sub>
Глинозем марки MARTOXID MR70	99,62	0,06	0,02	0,06	0,06	0,18
Глинозем марки MARTOXID MR52	99,45	0,08	0,02	0,09	0,05	0,31

боанизотропных агрегатов сферической формы, преобладающий размер которых составляет 12—40 мкм, максимальный — 60 мкм. В агрегатах различаются мелкие ( $\leq 4$  мкм) кристаллы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сферические частицы глинозема при растирании легко распадаются на отдельные кристаллы размером  $\leq 4$  мкм. В центральной части агрегатов в незначительном количестве ( $< 1\%$ ) встречаются переходные формы и щелочной  $\beta$ -глинозем с размером кристаллов до 4—6 мкм. Глинозем марки MARTOXID MR52 состоит из бесцветных, слабоанизотропных агрегатов сферической формы, преобладающий размер которых составляет 12—40 мкм, максимальный — 80 мкм. В агрегатах наблюдаются изометричные, призматические, удлиненнопризматические кристаллы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с преобладающим размером 4—6 мкм и максимальным до 12 мкм в длину. При растирании агрегаты легко распадаются на отдельные кристаллы размером  $\leq 4$ —6 мкм. В незначительном количестве в пробе глинозема отмечается наличие переходных форм (1—2%) и щелочного  $\beta$ -глинозема (до 1%) с размером кристаллов до 4—6 мкм.

Электронномикроскопические исследования глиноземов марок MARTOXID MR70 и MARTOXID MR52 показали, что они состоят в основном из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, зерна которого имеют разнообразную морфологию и дисперсность. Глинозем марки MARTOXID MR70 состоит из отдельных слабо контактирующих между собой мелких частиц с небольшой агрегацией, размером  $\sim 0,2$ —1,5 мкм. Морфологической особенностью является присутствие тонких пластинчатых частиц с развитой поверхностью (рис. 1, а). Глинозем марки MARTOXID MR52 характеризуется наличием разнообразных довольно плотных агрегатов, состоящих из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осколочного облика, иногда сохраняющих кристаллографическую огранку. Преимущественно размер зерен составляет 1,5—4,0 мкм. Также в пробе глинозема встречаются обломки монокристаллических зерен, удлиненные призматические кристаллы размером  $\sim 0,3 \times 1,5$  мкм, в меньшем количестве присутствуют более мелкие пластинчатые кристаллы размером

0,08–0,3 мкм, а также частицы, в основном изометричной формы, размером  $\sim 0,008–0,05$  мкм (рис. 1, б).

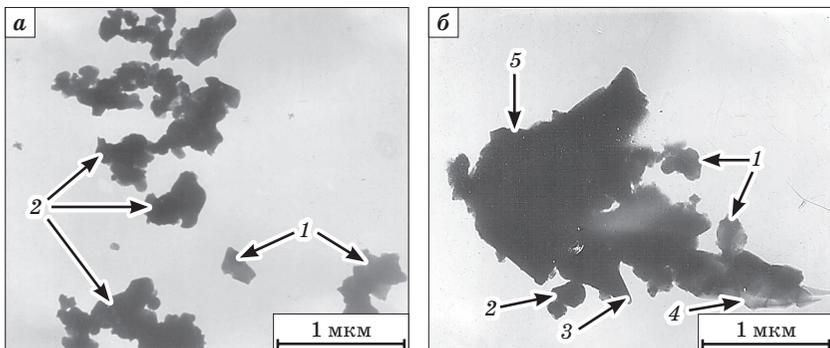


Рис. 1. Микроструктура глинозема марки MARTOXID MR70 (а) и глинозема марки MARTOXID MR52 (б), где:

1 — пластинчатая частица; 2 — изометричная частица; 3 — монокристаллическое зерно; 4 — призматический кристалл; 5 — псевдогексогональная частица  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

При взаимодействии глинозема марки MARTOXID MR70 с водой его ультрадисперсные частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  агрегируют и уплотняются, образуя рыхлые шарообразные агрегаты размером 2,5–4,0 мкм (рис. 2, а), и только через 24 ч после затворения глинозема водой происходит разрушение агрегатов на отдельные частицы (рис. 2, б). Также в незначительном количестве образуется гелеобразное вещество, что связано с начальной стадией гидратации активных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

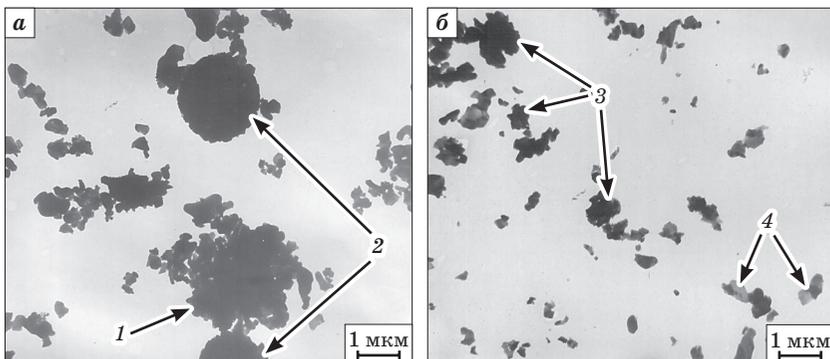


Рис. 2. Микроструктура глинозема марки MARTOXID MR70 сразу после затворения его водой (а) и через 24 ч после затворения его водой (б), где

1 — агрегация частиц глинозема; 2 — агрегат шарообразной формы; 3 — изометричная частица; 4 — пластинчатая частица

При затворении водой глинозема марки MARTOXID MR52 плотные агрегаты сухого порошка сразу же распадаются на отдельные мелкие частицы (рис. 3, а). Через 24 ч хранения в суспензии наблюдаются пленочные бесструктурные образования, обволакивающие частицы (рис. 3, б).

Учитывая данные электронномикроскопических исследований глинозёмов, шликеры из глинозема марки MARTOXID MR52 использовали свежеприготовленными, а шликеры из глинозема марки MARTOXID MR70 — через 24 ч хранения.

Результаты исследования влияния плотности шликеров на время их истечения и относительную вязкость приведены на рис. 4 (а, б).

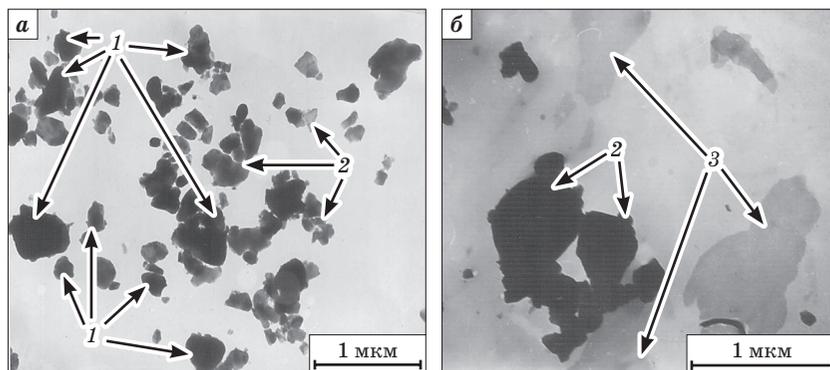


Рис. 3. Микроструктура глинозема марки MARTOXID MR52 сразу после затворения (а) и через 24 ч после затворения его водой (б), где:

1 — изометричная частица; 2 — пластинчатая частица;  
3 — пленочные образования

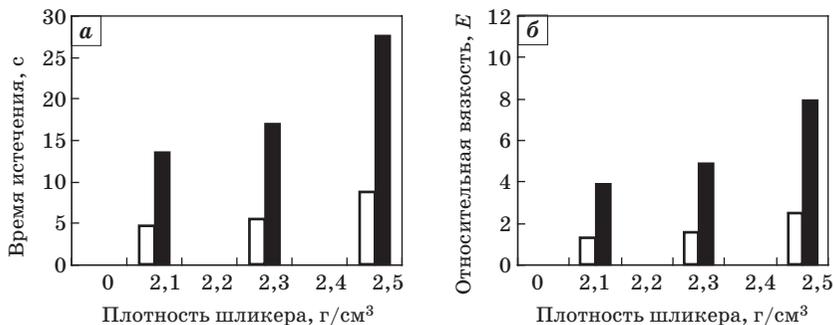


Рис. 4. Зависимость времени истечения (а) и относительной вязкости (б) шликеров из глинозёмов марок MARTOXID MR70 (□) и MARTOXID MR52 (■) от их плотности

Из рис. 4 следует, что с увеличением плотности шликера время его истечения и относительная вязкость возрастают. Для шликера из глинозема марки MARTOXID MR70 величина времени истечения и относительной вязкости в  $\sim 3$  раза меньше, чем для шликера из глинозема марки MARTOXID MR52.

Результаты исследований скорости набора черепка из шликеров из глинозема марки MARTOXID MR70 и MARTOXID MR52 в зависимости от плотности шликера представлены на рис. 5 (а, б).

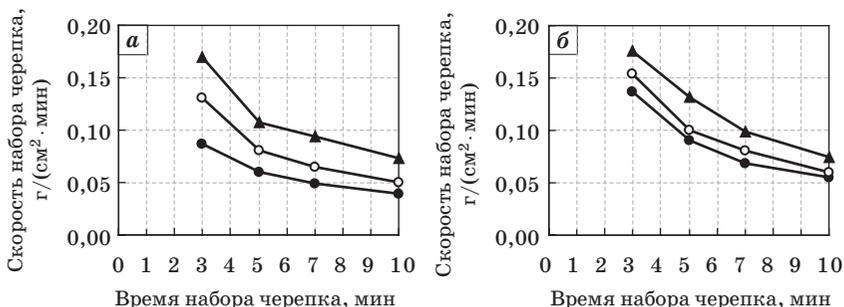


Рис. 5. Зависимость скорости набора черепка из шликеров из глинозема марки MARTOXID MR70 (а) и MARTOXID MR52 (б) от времени набора черепка, где:

- — плотность шликера 2,1 г/см<sup>3</sup>; ○ — плотность шликера 2,3 г/см<sup>3</sup>;
- ▲ — плотность шликера 2,5 г/см<sup>3</sup>

Из рис. 5 (а, б) следует, что скорость набора черепка, характеризующая водоотдачу в гипсовую форму, независимо от вида использованного глинозема и плотности шликера с течением времени замедляется, что связано с уменьшением адсорбционной способности гипсовой формы и последующим увеличением гидравлического сопротивления набираемого слоя. С увеличением плотности исследуемого шликера независимо от вида глинозема скорость набора черепка увеличивается, что связано с уменьшением количества жидкой фазы в суспензии. Шликеры с большей плотностью имеют большую скорость набора черепка.

Результаты исследований набора массы черепка из шликеров из глинозема марки MARTOXID MR52 и MARTOXID MR70 в зависимости от времени набора черепка при различных значениях плотности шликера представлены на рис. 6 (а, б).

Из рис. 6 следует, что максимальный набор массы черепка характерен для первых 3 мин исследований, а с продолжением времени набора черепка данный процесс существенно замедляется. Следует также отметить, что набор массы черепка из шликеров, приготовленных из глинозема марки MARTOXID MR70,

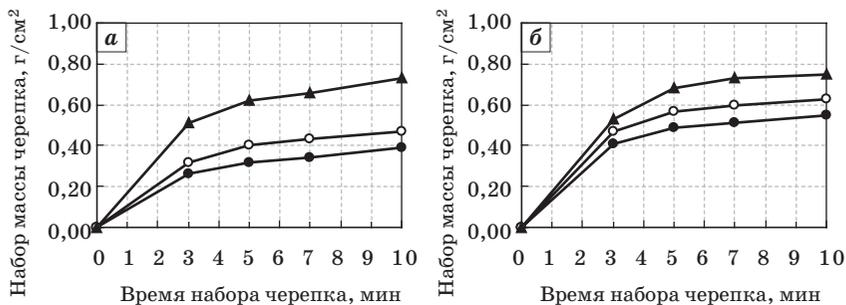


Рис. 6. Зависимость набора массы черепка из шликеров из глинозема марки MARTOXID MR70 (а) и MARTOXID MR52 (б) от времени набора черепка, где:  
 ● — плотность шликера 2,1 г/см<sup>3</sup>; ○ — плотность шликера 2,3 г/см<sup>3</sup>;  
 ▲ — плотность шликера 2,5 г/см<sup>3</sup>

характеризуется меньшей скоростью, хотя и незначительно, чем из шликеров, приготовленных из глинозема марки MARTOXID MR52. Данный факт объясняется тем, что глинозем марки MARTOXID MR52 характеризуется более крупным преимущественным размером частиц (1,5—4,0 мкм) по сравнению с глиноземом марки MARTOXID MR70 (размер частиц 0,2—1,5 мкм), поэтому набираемый слой черепка менее плотный, то есть адсорбция жидкой фазы суспензии происходит несколько быстрее.

Для установления возможности использования глинозёмов марок MARTOXID MR70 и MARTOXID MR52 в качестве сырьевых материалов в технологии корундовой керамики при изготовлении изделий методом шликерного литья были изготовлены образцы и определены основные их свойства до и после обжига при температуре 1580 °С. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные свойства отливок и образцов после обжига при температуре 1580 °С

Вид глинозема	Средние значения показателей свойств отливок		Средние значения показателей свойств образцов после обжига при 1580 °С		
	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	открытая пористость, %	линейная усадка, %
MARTOXID MR70	2,2	0,8	3,9	0	16
MARTOXID MR52	2,3	0,6	3,6	7,5	12

Из табл. 2 следует, что из глинозема марки MARTOXID MR70 возможно получение особоплотной корундовой керамики с нулевой открытой пористостью и близкой к теоретической кажущейся плотностью ( $3,9 \text{ г/см}^3$ ) при температуре обжига  $1580^\circ\text{C}$ . Из глинозема марки MARTOXID MR52 не удалось получить образцы с нулевой пористостью при указанной температуре обжига (фактически получены образцы с открытой пористостью  $7,5\%$  и кажущейся плотностью  $3,6 \text{ г/см}^3$ ).

С целью снижения открытой пористости обожженных образцов был приготовлен шликер, содержащий в твердой части суспензии глиноземы марок MARTOXID MR52 и MARTOXID MR70, взятые в соотношении  $1 : 1$ . Хотя образцы после обжига при  $1580^\circ\text{C}$  характеризовались несколько более высокими показателями свойств по сравнению с образцами, изготовленными из чистого глинозема марки MARTOXID MR52, их значения (открытая пористость  $5\%$  и кажущаяся плотность  $3,7 \text{ г/см}^3$ ) не удовлетворяют требованиям для особоплотной корундовой керамики.

### Заключение

Проведены исследования глиноземов марок MARTOXID MR 70 и MARTOXID MR 52 и их влияния на свойства шликеров и образцов корундовой керамики. Выявлена взаимосвязь между реологическими свойствами шликеров из глиноземов марок MARTOXID MR 70 и MARTOXID MR 52, их плотностью и свойствами обожженных образцов.

Установлено, что из глинозема марки MARTOXID MR70 возможно получение особоплотной корундовой керамики с нулевой открытой пористостью и кажущейся плотностью, близкой к теоретической ( $3,9 \text{ г/см}^3$ ) при температуре обжига  $1580^\circ\text{C}$ . Из глинозема марки MARTOXID MR52 не удалось получить образцы с аналогичными показателями свойств при указанной температуре обжига.

Полученные результаты использованы при изготовлении изделий из особоплотной корундовой керамики методом шликерного литья в гипсовые формы.

### Библиографический список

1. *Кайнарский И. С.* Корундовые огнеупоры и керамика / Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В., Орлова И. Г. — М. : Металлургия, 1981. — 267 с.
2. Корундовые огнеупоры и керамика / П. П. Криворучко, Н. Л. Пьяных, И. И. Кабакова [и др.] // Научные исследования по технологии и службе огне-

упоров : сб. науч. тр. ОАО «УкрНИИО им. А. С. Бережного». — Х. : Каравелла, 1997. — С. 167—185.

3. Разработка и производство корундовой керамики / П. П. Криворучко, Н. Л. Пьяных, Н. А. Гирич [и др.] // Передовая керамика — третьему тысячелетию : междунар. конф., Киев, Украина, 5—9 ноября 2001 : тез. докл. — С. 149.

4. Корундовая керамика, разработанная и изготавливаемая ОАО «УкрНИИО имени А. С. Бережного» / П. П. Криворучко, Н. Л. Пьяных, Е. А. Денисенко [и др.] // Металлургическая и горнорудная промышленность. — 2006. — № 2. — С. 65—69.

5. An expansion of fields of application of ultradense corundum ceramics / V. V. Martynenko, P. P. Krivoruchko, N. L. Pyanykh, Y. P. Barannik, L. G. Rabinov // The fourth international symposium on refractories, Dalian, China, March 24—28, 2003. : proceedings. — P. 244—248.

6. Ультрадисперсные глиноземы в технологии особоплотной абразивоустойчивой корундовой керамики / П. П. Криворучко, Н. Л. Пьяных, Э. Л. Карякина [и др.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2002. — № 102. — С. 41—46.

7. Влияние вида добавок высокодисперсных глиноземов и температуры обжига на свойства корундовой керамики / П. П. Криворучко, Е. А. Денисенко // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВ ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2010. — № 110. — С. 184—188.

8. Minerals review / MacZura George, Moody Kenneth J., Anderson Edward M., Kunka Marilyn K. // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 1996. — Vol. 75, № 6. — P. 94—96.

9. Кононов В. А. Современные виды импортных высокоглиноземистых исходных материалов для производства огнеупоров / Кононов В. А., Стурман В. К. // Огнеупоры и техн. керамика. — 1997. — № 1. — С. 25—28.

10. Aluminum oxide. Production, properties, applications / Translation: Horst H. Pohland. — Ludwig Auer: Donauwörth, 1999. — 70 p.

11. Реактивные глиноземы : каталог компании «Almatis GmbH» (Германия) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.almatis.com/ceramics/applications/reactive-aluminas>.

12. Глиноземы марок **MARTOXID MR 70** и **MARTOXID MR 52** : каталог компании «MARTINSWERK GmbH» корпорации «Albemarle» (Германия) [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://www.martinswerk.com/allproducts\\_e.aspx](http://www.martinswerk.com/allproducts_e.aspx).

13. Лукин Е. С. Технический анализ и контроль производства керамики / Е. С. Лукин, Н. Т. Андрианов. — М. : Стройиздат, 1986. — 272 с.

14. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / Бакунов В. С., Балкевич В. Л., Гузман И. Я. [и др.]. — М. : Стройиздат, 1972. — 352 с.

*Рецензент канд. техн. наук Савина Л. К.*